

**Zur Synthese und Stabilität
C-5-Sauerstoff-funktionalisierter
2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

GEORG ROTTLAENDER

aus Münster

Bochum 1984

**Zur Synthese und Stabilität
C-5-Sauerstoff-funktionalisierter
2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

GEORG ROTTLAENDER

aus Münster

Bochum 1984

Zur Synthese und Struktur
C-2-Sauerstoff-funktionalisierter
2-Methylendicyclo [3.1.1] Hexane

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

G L O R I A R O T H E N D E R

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Oktober 1984

Berichterstatter: Prof. Dr. D. Hasselmann

Mitberichterstatter: Prof. Dr. W.R. Roth

Bochum 1984

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1981 bis Februar 1984
am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität
Bochum ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. D. Hasselmann danke ich für die freundliche
Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durch-
führung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse gilt mein Dank für die fördernde
Unterstützung.

ALLGEMEINER TEIL

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Synthese syn- und anti-C-5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1] hexane	8
2.1.	Generelle Synthesewege	8
2.2.	Synthese substituierter 4-Methylen-1,5-hexadiene	12
2.2.1.	Synthese von 3-Methylen-4-pentalen	13
2.2.2.	Darstellung von 4-Methylen-5-hexenal	15
2.2.3.	1-Acetyl-4-methylen-1,5-hexadien	15
2.2.4.	1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien	17
2.2.5.	1-Acetoxy-4-methylen-1,5-hexadien	18
2.2.6.	1-Carbomethoxy-4-methylen-1,5-hexadien	19
2.2.7.	Spektroskopische Eigenschaften der 4-Methylen- 1,5-hexadiene	20
2.3.	Syn- und anti- 5-Acetyl-, 5-Methoxy-, 5-Acetoxy- und 5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1] hexan	22
2.4.	3-Methyl-7-methylen-2-oxabicyclo[3.2.1] oct-3-en	32
2.5.	Reduktion von 5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1] - hexan (Hinweise auf eine anionisch beschleunigte Reaktion)	34
3.	Thermolyse syn- und anti-C-5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1] hexane	40
3.1	Allgemeines	40
3.2.	Thermolyse von syn- und anti-5-Acetyl-2-methylen- bicyclo[2.1.1] hexan	43
3.3.	Thermolyse von syn- und anti-5-Methoxy-2-methylen- bicyclo[2.1.1] hexan	50
3.4.	Thermolyse von syn- und anti-5-Acetoxy-2-methylen- bicyclo[2.1.1] hexan	53
3.5.	Strömungspyrolyse von 5-Carbomethoxy-2-methylen- bicyclo[2.1.1] hexan	57

4.	Diskussion der Thermolyseergebnisse	58
4.1.	Mechanistische Betrachtungen	58
4.2.	Kinetische Parameter	63
4.3.	Syn-anti-Stabilitätsunterschiede	64
4.4.	Radikalstabilisierungsenergien	75
4.4.1.	Allgemein	75
4.4.2.	α -Acetyl-Radikalstabilisierungsenergie	78
4.4.3.	α -Methoxy-Radikalstabilisierungsenergie	84
4.4.4.	α -Acetoxy-Radikalstabilisierungseffekte	91
5.	Zusammenfassung	97

EXPERIMENTELLER TEIL

6.1.	Geräte und Betriebsbedingungen	104
6.2.	Synthese und Thermolyse von syn- und anti-5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan	112
6.3.	Synthese und Thermolyse von syn- und anti-5-Methoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan	159
6.4.	Synthese und Thermolyse von syn- und anti-5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan	195
6.5.	Synthese von syn- und anti-5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan	234
7.	Verwendete Konstanten	248
8.	Literaturverzeichnis	249

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Untersuchung thermischer Reaktionen gespannter Ringverbindungen war und ist bis heute Ziel intensiver Forschung. Grund hierfür ist das vielseitige Reaktionsvermögen dieser Verbindungen, dem wertvolle Informationen über die Natur chemischer Reaktionen gewonnen werden können. So wurden Reaktionen von Cyclopropan- und Cyclobutanderivaten sowie deren polycyclischen Verwandten vielfach genutzt, um das von Woodward und Hoffmann entwickelte Konzept einer Orbital-Symmetrie-Kontrolle ¹⁾ oder ähnlicher Theorien ²⁾ zu überprüfen. Alternativ zu konzertierten Reaktionsabläufen wurden oftmals diradikalische Mehrstufenprozesse als Reaktionsmechanismen diskutiert. Wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen gespannter Ringverbindungen war es demnach auch, Aussagen über die Spezies Diradikal zu bekommen, die vielfach als Zwischenstufe dieser Reaktionen postuliert wurde. ³⁾

Hinweise bzw. Bestätigung radikalischer Mehrstufenprozesse, ergaben sich u.a. auch aus dem Einfluß von Substituenten auf die Energetik derartiger Reaktionen. So wurde bei den thermischen Umlagerungen von Cyclopropanen und Cyclobutanen ein radikalischer Mechanismus dadurch gestützt, daß die jeweils erforderlichen Aktivierungsenergien durch resonanzstabilisierende Substituenten erheblich gesenkt wurden. Vergleicht man beispielsweise die Aktivierungsenergie der Vinylcyclopropanumlagerung $\underline{3} \rightarrow \underline{4}$ mit der cis-trans-Isomerisierung von 1-Methyl-2,3-dideuterocyclopropan $\underline{1} \rightarrow \underline{2}$, so wird eine Energieabsenkung größer 10 kcal/mol ersichtlich. ^{3c, 4, 5, 6)}

$$1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$$



$\lg A$ s^{-1}	E_a kcal/mol
15.35	62.5

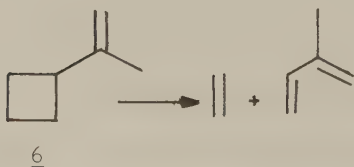


13.61	49.7
13.50	49.6

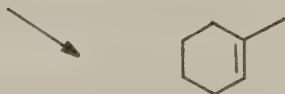
Auch für die Fragmentierung von Cyclobutanderivaten (5, 6, 7) ließ sich eine Erniedrigung der Aktivierungsenergien durch geeignete Substituenten beobachten.^{7, 8, 9)}



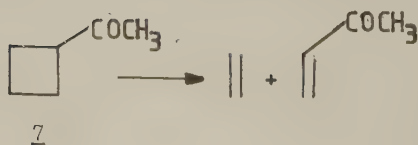
$\lg A$ s^{-1}	E_a kcal/mol
15.6	62.5



14.64	51.03
-------	-------



14.53	51.03
-------	-------



14.8	57.3
------	------

Die Einflüsse der jeweiligen Substituenten wurden vielfach auf eine Resonanzstabilisierung intermediär angenommener Diradikale zurückgeführt und dienten gleichzeitig als Stütze für einen Mehrstufenprozeß. Da offensichtlich bei der Diskussion von Reaktionsmechanismen thermischer Reaktionen Substituenteneffekte eine große Rolle spielen, wurde versucht, quantitative Aussagen über induktiv oder durch Resonanz wirkende Substituenten hinsichtlich ihrer stabilisierenden Wirkung auf ein radikalisiertes Zentrum in α -Position zu erhalten.

Als quantitatives Maß für die Größe derartiger Effekte diente u.a. eine sogenannte α -Radikalstabilisierungsenergie (RSE), die aus einem Vergleich des Aktivierungsbedarfs der Reaktionen der substituierten und unsubstituierten Verbindung abgeschätzt wurde. Im Einzelnen wurden Stabilisierungsenergien (SE) auf recht unterschiedlicher Basis definiert. ¹⁰⁾

Ohne auf die Problematik dieser unterschiedlichen Definitionen schon jetzt einzugehen, gibt Tabelle 1 einen groben Überblick über Radikalstabilisierungsenergien diverser Substituenten. In Tabelle 1 ist jeweils der Bereich angegeben, innerhalb dessen die in der Literatur beschriebenen RSE-Werte der einzelnen Substituenten variieren. Eine detailliertere Wertung der hier angeführten Daten soll im Diskussionsteil dieser Arbeit erfolgen. Tabelle 1 ist jedoch zu entnehmen, daß RSE-Werte von π -Akzeptorsubstituenten relativ konsistent erscheinen. Als kontrovers erweisen sich jedoch RSE-Werte für das Acetonyl-Radikal, obwohl insbesondere hier zahlreiche Untersuchungen zu seiner Bestimmung vorgenommen wurden. ^{14 - 22)}



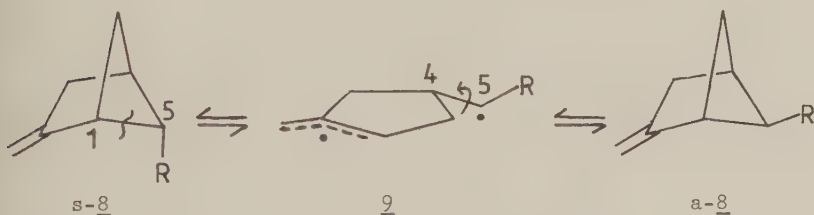
Tab. 1: Radikalstabilisierungsenergien (RSE) unterschiedlicher Substituenten

Substituent	RSE-Variationsbreite		Literatur
	kcal/mol	kJ/mol	
-CO ₂ CH ₃	3.9 - 6.0	16 - 25	11, 12
-CN	5.1 - 6.1	21 - 25	12, 13
-COCH ₃	0 - 9	0 - 38	14 - 22
-OCH ₃	0 - 11	0 - 46	23 - 28
-OCOCH ₃	-3 - 7	-13 - 29	23, 29
-NR ₂	3.7 - 28	16 - 117	30 - 32
-Cl	0 - 9	0 - 38	12, 33

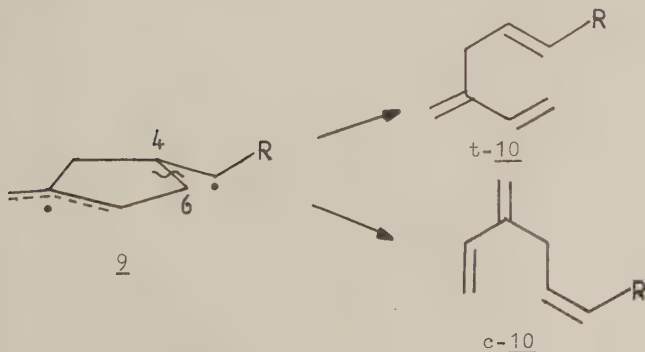
Eine große Variationsbreite wird im allgemeinen für Substituenten gefunden, die nichtbindende Elektronenpaare enthalten und/oder Donorsubstituenten sind. Es erschien daher angebracht die RSE des Acetyl-, Methoxy- und Acetoxy-Substituenten an einem Modellsystem zu bestimmen, bei dem mechanistisch zweifelsfreier Reaktionsverlauf unter Beteiligung einer diradikalischen Zwischenstufe vorliegt.

Untersuchungen an C-5 substituierten 2-Methylenbicyclo[2.1.1]-hexanen 8 von H. Upadek ¹²⁾ zeigten, daß sich Umlagerungen dieser Verbindungen offenbar gut zur Bestimmung von RSE-Werten eignen. So konnten im Vergleich zur Methyl-substituierten Verbindung 8 (R = -CH₃) die RSE-Werte der Substituenten Carbonitril, Carbomethoxy- und Chlor abgeleitet werden. ¹²⁾ Der Einfluß des N,N-Dimethylamino-Substituenten auf ein Kohlenstoffradikal in α -Position konnte kürzlich von Stepputtis gleichfalls auf diese Weise bestimmt werden. ³²⁾

In der Literatur wurde lediglich von Gibson in jüngster Zeit über mehr qualitative Pyrolysen eines mehrfach Methyl- und Carbomethoxymethylen-substituierten Bicyclo[2.1.1]hexans berichtet, dessen thermisches Reaktionsverhalten mit der oben genannten Verbindung vergleichbar ist.³⁴⁾



Thermische Reaktionen von 8 werden durch den Bruch einer der drei allylständigen Bindungen zu einem stabilisierten Diradikal vom Typ 9 eingeleitet. Vermag ein sich in 5-Position befindlicher Substituent R ein radikalisches Zentrum zu stabilisieren, so sollte thermisch bevorzugt ein Bruch der C-1 - C-5 Bindung erfolgen. Ein so gebildetes intermediäres Diradikal kann nach Rotation um die C-4 - C-5 Bindung zum Epimer recycelieren. Im Verlauf einer Umlagerung ($\text{s-8} \rightleftharpoons \text{a-8}$) muß definitiv eine nicht-bindende, orthogonale Anordnung der Orbitale an C-1 und C-5 durchlaufen werden, so daß diese Epimerisierung als nicht konzertiert verlaufender Prozeß angesehen werden muß.



Nachfolgender Bruch der C-4 - C-6 Bindung im Diradikal 9 führt zu acyclischen Trienen 10. Die bisherigen Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Fragmentierung der zweiten Cyclobutanbindung offenbar im allgemeinen ein untergeordneter Prozeß ist und somit nicht zu einer Verfälschung der Einstellung der jeweiligen $s\text{-}\underline{8} \rightleftharpoons a\text{-}\underline{8}$ -Gleichgewichte führen sollte.

Auf ein hiervon abweichendes Verhalten weisen erste Untersuchungen des thermischen Verhaltens von 8 mit $R = \text{COCH}_3$ (= 11) hin. ²²⁾ Neben der erwarteten syn-anti-Epimerisierung wurde in diesem Fall die Bildung eines weiteren Produktes beobachtet, das vorläufig als 3-Methyl-7-methylen-2-oxabicyclo[3.2.1]oct-3-en (12) angesprochen wurde, dessen Struktur jedoch noch weiterer Absicherung bedarf. ²²⁾

Neben der Bestimmung der α -RSE-Werte der jeweiligen Substituenten sollte es möglich sein, aus den gemessenen Gleichgewichtslagen Aussagen über die thermodynamischen Stabilitätsunterschiede in den Grundzuständen von $s\text{-}\underline{8}$ und $a\text{-}\underline{8}$ für den betreffenden Substituenten R an C-5 zu erhalten.

Aufgabenstellung:

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die unbekannten Verbindungen syn- und anti-5-Methoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan und syn- und anti-5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren. Untersuchungen des thermischen Verhaltens dieser Verbindungen sollten darüber Auskunft geben, ob sie in der Tat die postulierte syn-anti-Epimerisierung eingehen und ob dies die jeweils bevorzugte Reaktion ist. Die kinetischen Parameter dieser Stereomutation waren zu ermitteln. Weiterhin sollten quantitative Daten für die Umwandlung von syn- und anti-5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-11, a-11) bestimmt werden. Die Struktur eines in diesem Falle zusätzlich entstehenden bicyclischen Enolethers 12 sollte endgültig abgesichert werden. Aus den kinetischen Parametern sollten sich durch Vergleich mit den Daten der Methylsubstituierten Verbindung 8 ($R = CH_3$) als Referenz α -Radikalstabilisierungsenergien für die Substituenten Acetyl-, Methoxy- und Acetoxy- ermitteln lassen. Aus den Gleichgewichtslagen der jeweiligen syn-anti-Epimerisierungen sollten sich Aussagen hinsichtlich des relativen sterischen Anspruchs der angeführten Substituenten in 5-Position eines Bicyclo[2.1.1]hexangerüsts ergeben.

2. Synthese syn- und anti-C-5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane

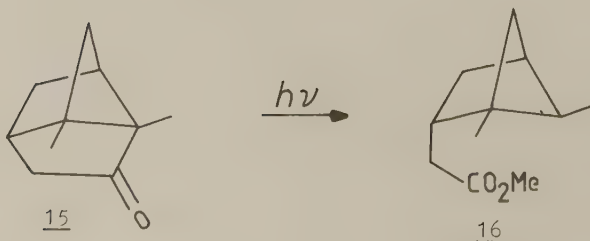
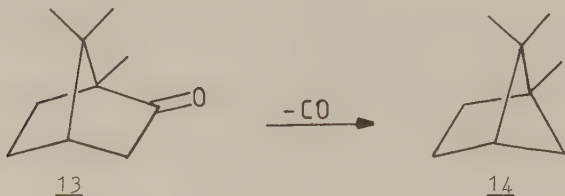
2.1. Generelle Synthesewege

Für die Darstellung speziell substituierter Bicyclo[2.1.1]-hexanderivate sind eine Vielzahl von Reaktionswegen bekannt. ³⁵⁾

Allgemein kann man diese in drei Gruppen klassifizieren:

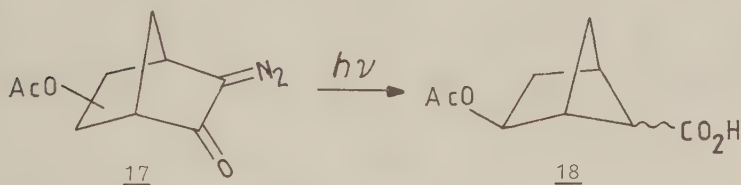
- Aufbau des Bicyclo[2.1.1]hexangerüsts durch Einschrittsynthese aus geeigneten, leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien und anschließende Einführung der jeweiligen Substituenten,
 - durch Ringkontraktion entsprechend substituierter Bicyclo[2.2.1]heptane
- und
- durch gekreuzte [2+2]-Photocycloaddition von 1,5-Dienen.

Für das unter a) genannte Prinzip seien als Beispiele die Decarbonylierung von Campher (13) ³⁶⁾ sowie die Photolyse von Carvoncampher (15) in Methanol zum Ester 16 ^{34, 37)} genannt.



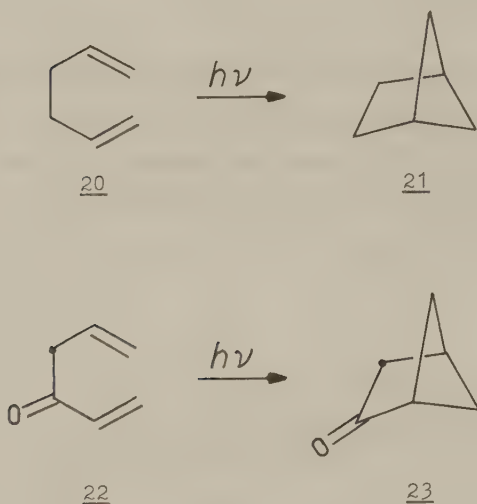
Obwohl in diesen Reaktionen das Bicyclo[2.1.1]hexangerüst in guten Ausbeuten erhalten wird, sind diese Reaktionen in den meisten Fällen für die Darstellung 5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexanderivate ungeeignet, da die Einführung eines speziellen Substituenten in 5-Stellung sehr schwierig bzw. unmöglich sein sollte.

Erfolgversprechender erscheint daher Methode b), die das Bicyclo[2.1.1]hexangerüst durch Ringkontraktion substituierter Bicyclo[2.2.1]heptane generiert. Als Beispiel hierfür sei die Umsetzung des [2.2.1]Diazoketons 17 zur Acetoxy-[2.1.1]-Carbonsäure 18 genannt. ³⁸⁾



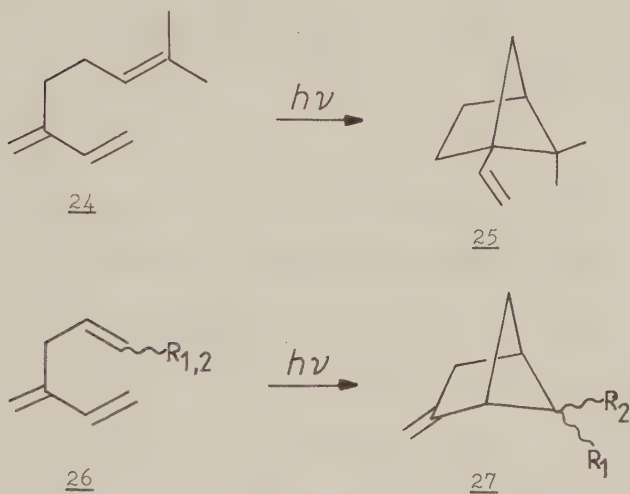
Auf diesem Reaktionsweg wurden bereits die Epimeren von 5-Carbo-methoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (19) ¹²⁾ und 5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (11) ²²⁾ dargestellt. Allerdings erfordert die Darstellung von 11 und 19 nach dieser Methode eine mehr als zwölfstufige Synthesesequenz, die letztlich in recht geringen Gesamtausbeuten resultierte. Ein alternativer, ergiebigerer Weg, insbesondere zu 11, war daher anzustreben.

Die als dritte Methode angeführte [2+2]-Photocyclisierung von 1,5-Dienen erwies sich als recht variabel zur Darstellung von Bicyclo[2.1.1]hexanderivaten. ³⁹⁾



So führte die sensibilisierte Bestrahlung von 1,5-Hexadien (20) zum Stammsystem 21. ^{39a)} Auf gleiche Weise konnte der 1,6-Bis-carbonsäuremethylester von 20 zum Bicyclo[2.1.1]hexan 21 mit Estergruppen an C-5 und C-6 umgesetzt werden. ^{39b)} Die Bestrahlung des Dienons 22 ergab in guter Ausbeute das entsprechende bicyclische Keton 23. ^{39c)} Analog wurden auch alkylierte und halogenierte Dienone 22 zu den entsprechenden substituierten Ketonen 23 umgesetzt. ^{39c,d,e)} Der Erfolg der Photocyclisierung zu 23 erwies sich jedoch als empfindlich gegenüber der Position des jeweiligen Substituenten. Auch ein regiospezifisch ^{13}C -markiertes 23 wurde kürzlich über die Photocyclisierungsroute dargestellt. ^{39f)}

Außer Dienonen 22 konnten 1,5-Hexadiensysteme mit Carbonylsubstituenten an C-1 und C-2 zu substituierten Bicyclo[2.1.1]hexanen 21 photocyclisiert werden. ^{39d)}

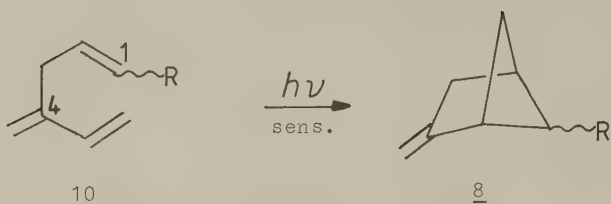


- a) $R_1, R_2 = H$; b) $R_1, R_2 = CH_3$; c) $R_1 = H, R_2 = CH_3$
 d) $R_1 = CH_3, R_2 = H$

Gleichfalls ließen sich Triene, die sowohl ein 1,5-Hexadien- als auch ein 1,3-Butadien-Strukturelement enthielten, zu Bicyclo[2.1.1]hexanen sensibilisiert photocyclisieren. Aus β -Myrcen (24) wurde das 1-Vinyl-substituierte Bicyclo[2.1.1]hexanderivat 25, aus Trien 26 und seinen methylierten Vertretern 26b-d die in 5-Position methylierten 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane 27 erhalten. ^{39a)}

Diese Befunde legen es nahe, auch für die in dieser Arbeit benötigten substituierten Bicyclo[2.1.1]hexane den Weg der

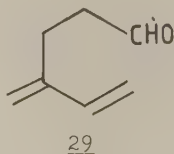
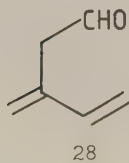
Photocyclisierung einzuschlagen.



Ein weiterer Grund für die Wahl der Photocyclisierungsroute zu Verbindungen vom Typ 8 war die Annahme, daß die erforderlichen in der 1-Position substituierten, bisher nicht beschriebenen Triene 10 auf kurzen Synthesewegen zugänglich sein sollten. Die Darstellung der gewünschten Bicyclo[2.1.1]hexane auf diesem Weg hat gleichzeitig den Vorteil, daß die aus einer thermischen Fragmentierung des Cyclobutanrings in 8 erwarteten Hauptprodukte bereits vorliegen.

2.2. Synthese substituierter 4-Methylen-1,5-hexadiene

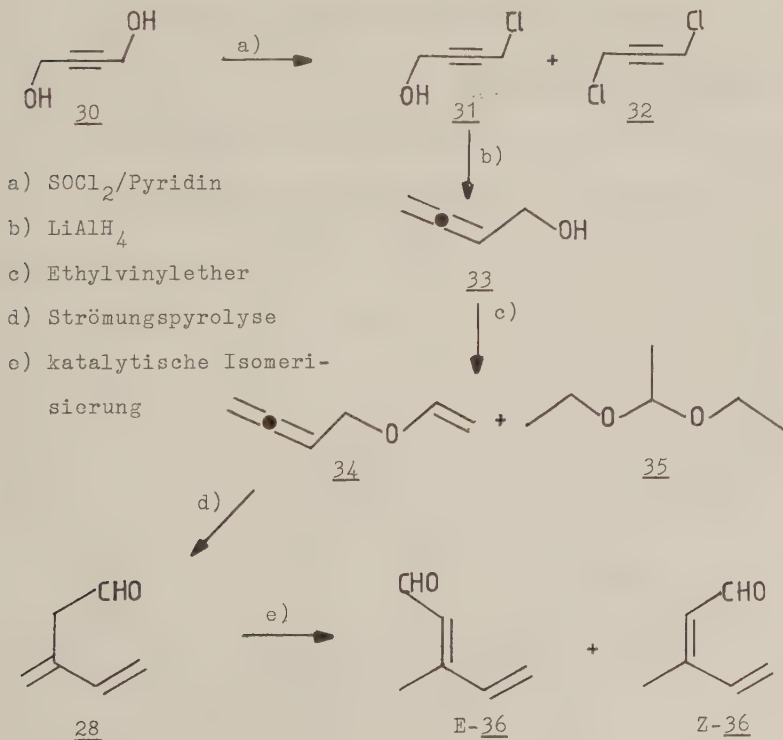
Wie im vorausgehenden Abschnitt bereits dargelegt wurde, sollte die Photolyse geeignet substituierter 1,5-Hexadiene die gewünschten 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane 8 liefern. Voraussetzung hierfür sind jedoch 1,5-Hexadiene 10, die in 4-Stellung eine Methylengruppe und in 1-Stellung den gewünschten Substituenten R tragen.



Als Ausgangsverbindungen zur Darstellung der Triene 10 wurden die Aldehyde 3-Methylen-4-pental (28) ⁴⁰⁾ und 4-Methylen-5-hexenal (29) ⁴¹⁾ gewählt, da sie einerseits die erforderliche Butadieneinheit im Molekülgerüst enthalten und da sie sich andererseits auf Grund der reaktiven Carbonylgruppe auf vielfältigste Art und Weise in 1-substituierte 4-Methylen-1,5-hexanderivate 10 umwandeln lassen sollten.

2.2.1. Synthese von 3-Methylen-4-pental (24)

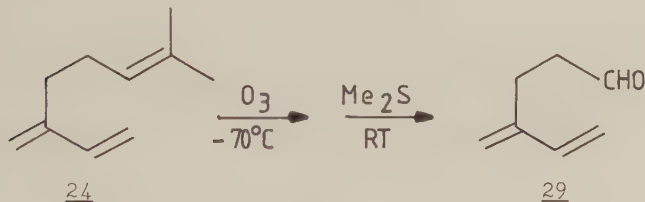
Die Synthese von 3-Methylen-4-pental erfolgte auf dem von Skattebøl beschriebenen Weg. ⁴⁰⁾



Butindiol (30) wurde mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin in 59% Ausbeute zu 4-Chlor-2-butinol (31) umgesetzt. ⁴²⁾ Nebenprodukt dieser Reaktion war 1,4-Dichlor-2-butinol (32). Reduktion von Alkohol 31 mit LiAlH_4 in Ether ergab in 65% Ausbeute 2,3-Butadienol (33). Hg(II) trifluoroacetat katalysierte Umsetzung des Allenylalkohols 33 in Gegenwart der Base 2,6-Dimethylpyridin mit Ethylvinylether lieferte in 61% Ausbeute 2,3-Butadienylvinylether (34). Als Folgeprodukt dieser Reaktion tritt Acetaldehyddiethylacetat (35) auf. Die Bildung des Acetals 35 läßt sich durch Abfangen des bei der Umsetzung entstehenden Ethanols durch im Überschuß vorhandenen Ethylvinylether erklären. Thermolyse des Allenethers 34 ergab 3-Methylen-4-pental (28). Die Ausbeute dieser Reaktion betrug 70 - 80%, je nachdem wieviel Isopren als Nebenprodukt im Pyrolysatgemisch enthalten war. Der β,γ -ungesättigte Aldehyd 28 erwies sich als sehr empfindlich gegenüber katalytischen Effekten, die zu einer Isomerisierung zu den geometrischen Isomeren von 3-Methyl-2,4-pentadienal (36) führten. Bei sorgfältiger Handhabung konnte der Aldehyd 28 ohne Verunreinigung durch 32 erhalten werden.

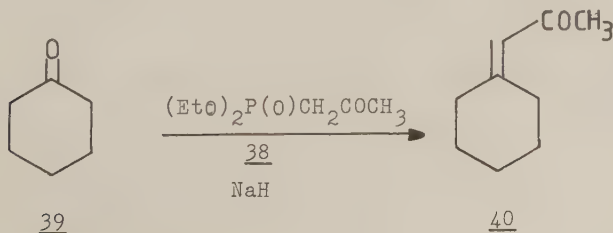
2.2.2. Darstellung von 4-Methylen-5-hexenal (29)

4-Methylen-5-hexenal (29) wurde durch kontrollierte Ozonolyse von 7-Methyl-3-methylen-1,6-octadien (β -Myrcen, 24) bei -70°C in Methanol und anschließender reduktiver Aufarbeitung mit Dimethylsulfid in 63% Ausbeute erhalten. 41)

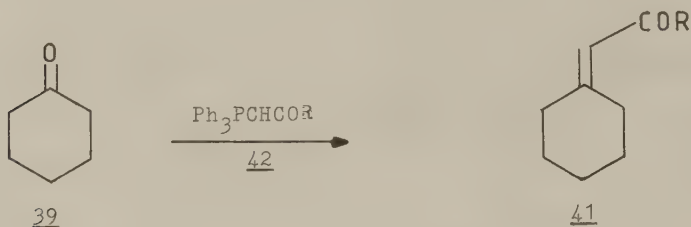


2.2.3. 1-Acetyl-4-methylen-1,5-hexadien (37)

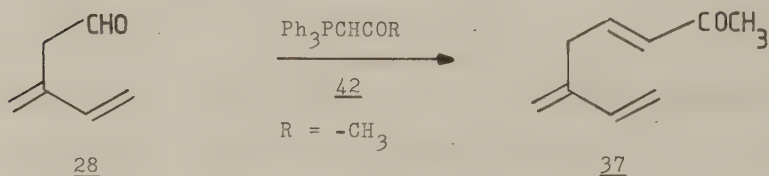
Für die Umwandlung eines Aldehyds bzw. Ketons in ein Olefin, das mit einer Acetyl-Gruppe substituiert ist, sind in der Literatur eine Vielzahl von Reaktionen beschrieben. 43 - 47) Verallgemeinernd aber kann man sagen, daß es sich hierbei größtenteils nur um Varianten zweier Reaktionstypen handelt, der Wittig-Reaktion bzw. Wittig-Horner-Reaktion. 47) Nach der Wittig-Horner-Reaktion, die auch als Emmons-Wadsworth-Reaktion bekannt ist 47), wird die Carbonylverbindung mit Acetylmethanphosphorsäurediethylester (38) in Gegenwart einer starken Base umgesetzt. So lieferte die Reaktion von Cyclohexanon (39) in 70% Ausbeute das ungesättigte Keton 40. 48)



Auf Grund der relativ hohen Reaktivität der gebildeten Carbanionen aus 38 werden diese Reaktionen bei Temperaturen unter RT durchgeführt. Wesentlich höhere Temperaturen verlangt die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit stabilisierten Triphenylmethylenphosphanen, 49)



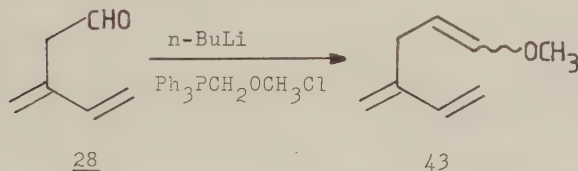
Vorteilhaft im letzteren Fall ist aber, daß die Umsetzung in Abwesenheit von Base im Reaktionsmedium erfolgen kann. In der vorliegenden Arbeit wurde 1-Acetyl-4-methylen-1,5-hexadien (37) durch Umsetzung des Ylides 42 mit dem Aldehyd 28 in siedendem Benzol dargestellt.



Die Reaktion liefert das trans-Isomer t-37, die Bildung von c-37 wurde hier nicht beobachtet.

2.2.4. 1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien (43)

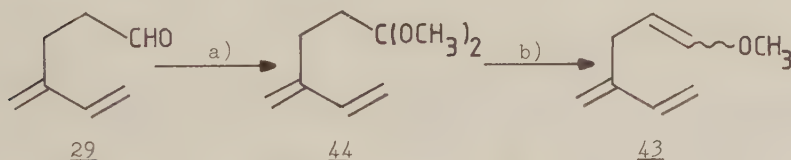
1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien (43) läßt sich sowohl über den Aldehyd 28 als auch den Aldehyd 29 darstellen. So lieferte die Umsetzung von 28 mit Methoxytriphenylphosphoniumchlorid in Gegenwart von n-BuLi in THF in etwa 9% Ausbeute das gewünschte Produkt 43.⁵⁰⁾



Da einerseits die Ausbeuten dieser Wittigreaktion sehr gering waren, und andererseits Aldehyd 29 wesentlich leichter zugänglich ist, wurde 43 über 44 dargestellt.

a) $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3/\text{CeCl}_3$

b) MTPI/HMPTA

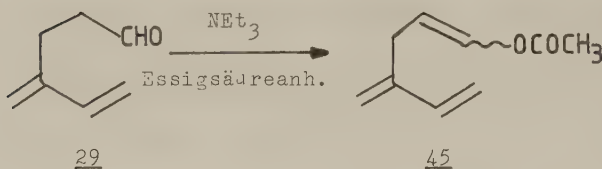


Säure-katalysierte Umsetzung⁵¹⁾ von 29 mit Orthoameisensäure-trimethylester lieferte in 66% Ausbeute das Acetal 44. Weitaus bessere Ausbeuten (98%) ergab die Reaktion von 29 mit dem gleichen Reagenz in Gegenwart von Certrichlorid. vgl. 52) In Analogie zur Alkensynthese aus Alkoholen⁵³⁾ wurde 44 unter milden Reaktionsbedingungen mit Methyltriphenoxyphosphoniumjodid (MTPI) in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA) in 52% Ausbeute in 43 umgewandelt. Aus dieser Reaktion gingen die geometrischen Isomere von 43 im Verhältnis cis : trans = 1 : 1 hervor.

Die strukturelle Charakterisierung der gaschromatographisch getrennten geometrischen Isomere erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch (s. Kap. 2.2.7.).

2.2.5. 1-Acetoxy-4-methylen-1,5-hexadien (45)

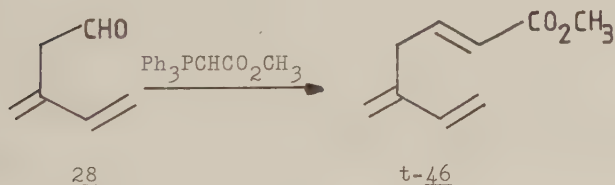
Zur Darstellung von 1-Acetoxy-4-methylen-1,5-hexadien (45) aus Aldehyd 29 bot sich die Methode von Cousineau ⁵⁴⁾ an. So lieferte die Umsetzung von 29 mit Acetanhydrid in Gegenwart von Triethylamin und katalytischen Mengen 4-N,N-Dimethylaminopyridin in 57% Ausbeute den Ester 45.



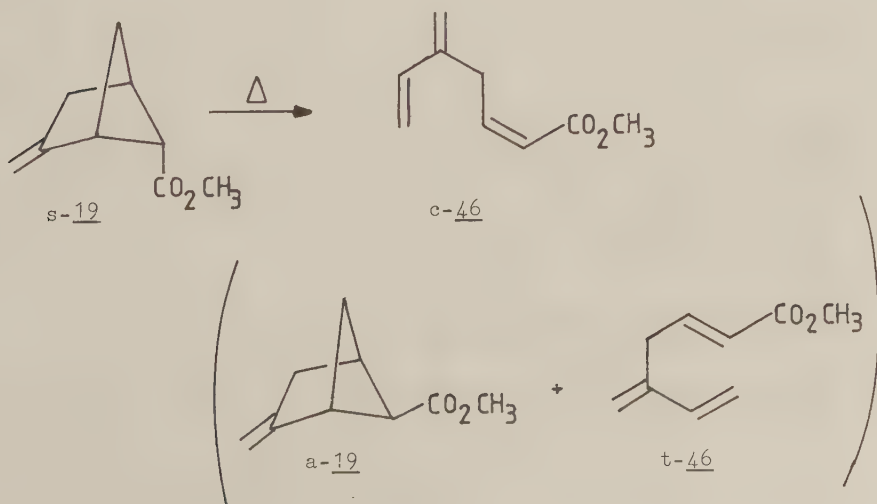
Die geometrischen Isomere von 45 entstanden hier im Verhältnis cis : trans = 59 : 41.

2.2.6. 1-Carbomethoxy-4-methylen-1,5-hexadien (46)

1-Carbomethoxy-4-methylen-1,5-hexadien (46) wurde in Analogie zur Darstellung von 1-Acetyl-4-methylen-1,5-hexadien (37) wiederum durch eine Wittigreaktion synthetisiert. Die Umsetzung von Aldehyd 28 mit Carbomethoxymethylentriphenylphosphoran in siedendem Benzol lieferte jetzt mit erheblich besserer Ausbeute (36%) den trans-Ester t-46.



Das aus dieser Reaktion nicht erhaltene cis-Isomer c-46 war aus dem Produktgemisch der Strömungspyrolyse von 5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (19) zugänglich (s. Kap. 3.5.).



2.7. Spektroskopische Eigenschaften der 4-Methylen-1,5-hexadiene

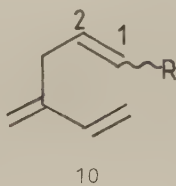
Die Charakterisierung der substituierten 4-Methylen-1,5-hexadiene 37, 43, 45 und 46 ergab sich aus der jeweiligen Synthesesequenz sowie den spektralen Daten der Zwischen- und Endstufen. In allen Fällen waren die spektralen Daten mit der Struktur 10 vereinbar. Die stereochemische Differenzierung der cis-trans-Isomere erfolgte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch anhand der charakteristischen Kopplungskonstanten ⁵⁵⁾ der 1-H und 2-H Protonen. In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen (δ in ppm) dieser Protonen mit den zugehörigen Kopplungskonstanten aufgelistet. Die Lage der jeweiligen Methylgruppensignale der einzelnen Verbindungen ist ebenfalls angeführt.

R = COCH_3 37

= OCH_3 43

= OCOCH_3 45

= COOCH_3 46



Tab. 2: Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 1-substituierten 4-Methylen-1,5-hexadienen 10

Verbg.	R	1-H (ppm)	2-H (ppm)	$J_{1,2}$ (Hz)	$-\text{CH}_3$
t- <u>37</u>	$-\text{COCH}_3$	6.14	6.85	15.9	2.26
t- <u>43</u>	$-\text{OCH}_3$	6.33	4.79	12.3	3.55
c- <u>43</u>		6.39	4.43	6.2	3.63
t- <u>45</u>	$-\text{OCOCH}_3$	7.14	5.50	12.4	2.11
c- <u>45</u>		7.12	4.97	6.2	2.17
t- <u>46</u>	$-\text{COOCH}_3$	5.87	7.02	15.6	3.72
c- <u>46</u>		5.84	6.26	11.4	3.70

Den Daten der Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß die Lage der Protonen 1-H und 2-H jeweils zu höherem Feld verschoben ist, wenn die C-1 - C-2 Doppelbindung von 10 cis-Anordnung besitzt. Neben diesen für jede Verbindung charakteristischen Daten weisen die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 37, 43, 45 und 46 nur noch Signale sehr ähnlicher chemischer Verschiebung auf, die im Einklang mit bereits bekannten Verbindungen ^{40, 41)} stehen, die ebenfalls eine Butadieneinheit im Molekülgerüst enthalten. Die genauen Signallagen sowie die Abbildungen der ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 37, 43, 45 und 46 sind im Experimentellen Teil wiedergegeben.

Die IR-Spektren der Triene 37, 43, 45 und 46 weisen die für die enthaltenen funktionellen Gruppen ($-\text{COCH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OCOCH}_3$ und $-\text{COOCH}_3$) erwarteten Banden auf. Die Anwesenheit einer Butadieneinheit ist durch das Auftreten der verschiedenen, sie charakterisierenden C=C-Frequenzen in den jeweiligen IR-Spektren gesichert. (Für das IR-Spektrum von 3-Methylen-4-pental (28) werden bei 1650, 1580, 980 und 900 cm^{-1} olefinische Frequenzen angegeben.) ⁴⁰⁾ Die Lagen der für 10 charakteristischen Frequenzen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tab. 3: IR-Frequenzen (cm^{-1}) 1-substituierter 4-Methylen-1,5-hexadiene 10

Verbg. Gruppe	t- <u>37</u> COCH_3	t- <u>43</u> OCH_3	c- <u>43</u>	t- <u>45</u> OCOCH_3	c- <u>45</u>	t- <u>46</u> COOCH_3	c- <u>46</u>
$\nu(-\text{R})$	1680	1225	1255	1763	1767	1725	1720
$\nu(=\text{CH})$	3090	3075	3075	3090	3090	3010	3070
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1627	1650	1660	1678	1670	1670	1645
$\nu(\text{Dien})$	1597	1590	1590	1600	1602	1605	1600
$\delta(=\text{C}-\text{H})$	905	900	895	903	903	905	903

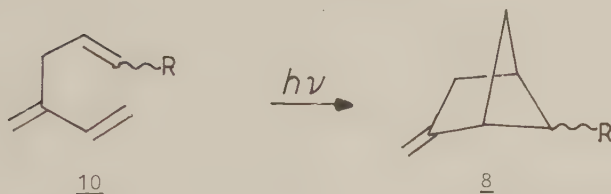
Abbildungen der individuellen IR-Spektren sowie weitere Analysedaten der Triene 37, 43, 45 und 46 entnehme man dem experimentellen Teil.

2.3. Syn- und anti-5-Acetyl-, 5-Methoxy-, 5-Acetoxy- und 5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-11, a-11, s-47, a-47, s-48, a-48, s-19, a-19)

Intensive Untersuchungen von Wolff und Agosta ^{39d)} ergaben, daß acyclische 1,5-Diene bei sensibilisierter Bestrahlung bevorzugt eine "gekreuzte" [2+2]-Photocyclisierung eingehen. Als Zwischenstufe wird ein Diradikal diskutiert, das sowohl ausgehend von trans-substituierten 1,5-Dienen als auch den entsprechenden cis-Isomeren durchlaufen werden soll. Arbeiten von Liu und Hammond ^{39a)} zeigten, daß 1-Methyl-substituierte 1,5-Diene mit einer Butadieneinheit im Molekülgerüst ebenfalls bei sensibilisierter Bestrahlung Bicyclo[2.1.1]hexane bilden. Direkte Bestrahlung lieferte jeweils ein komplexeres Produktgemisch. ^{39a)}

Da das Ziel der photochemischen Umsetzung der Triene 37, 43, 45 und 46 hier die Darstellung C-5 substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane 8 war, wurden in der vorliegenden Arbeit nur sensibilisierte Bestrahlungen durchgeführt. Als Sensibilisator wurde Aceton eingesetzt, das gleichzeitig auch als Lösungsmittel diente. Die Triplett-Energie des Acetons von $E_T = 79 - 82 \text{ kcal/mol}$ ($330 - 343 \text{ kJ/mol}$) ⁵⁶⁾ sollte in der Lage sein, die Butadieneinheit (1,3-Butadien: $E_T = 59.7 \text{ kcal/mol}$ (249 kJ/mol)) ⁵⁷⁾ anzuregen. Weitere Vorteile waren die gute Löslichkeit der Triene in Aceton sowie die einfachere Produktaufarbeitung als bei Einsatz von Sensibilatoren mit vergleichbaren Triplettenergien

wie beispielsweise Acetophenon, $E_T = 73.6 \text{ kcal/mol}$ (308 kJ/mol), oder Benzophenon, $E_T = 68.5 \text{ kcal/mol}$ (287 kJ/mol). ^{57c)}



Die Triene 37, 43, 45 und 46 wurden in 1% Acetonlösungen durch einen Quarzschacht bestrahlt. Die Abnahme des Startmaterials wurde gaschromatographisch überwacht. Nach fast vollständiger Umsetzung der jeweiligen Edukte wurden die Photolysen beendet und aufgearbeitet. Tabelle 4 gibt die jeweiligen prozentualen Ausbeuten sowie das syn-anti-Verhältnis der entstandenen bicyclischen Hexane 8 wieder.

Tab. 4: Sensibilisierte Bestrahlung 1-substituierter 4-Methylen-1,5-hexadiene 10

R	Edukt	trans:cis	Produkt	syn:anti	Ausbeute %
-COCH ₃	t- <u>37</u>	100 : 0	<u>11</u>	77 : 23	36 ^{a)}
-OCH ₃	<u>43</u>	51 : 49	<u>47</u>	60 : 40	46 ^{a)}
-OCOCH ₃	<u>45</u>	47 : 53	<u>48</u>	60 : 40	92 ^{b)}
	c- <u>45</u>	0 : 100	<u>48</u>	64 : 36	
	t- <u>45</u>	98 : 2	<u>48</u>	64 : 36	
-COOCH ₃	<u>46</u>	100 : 0	<u>19</u>	83 : 17	42 ^{c)}

a) aus AGC abgeschätzt; b) nach Destillation; c) nach PGC-Trennung

Gibson ³⁴⁾ beobachtete bei der thermischen syn-anti-Epimerisierung von 1-exo-5-Dimethyl-2-carbomethoxymethylen-bicyclo[2.1.1]-hexan ein syn-anti-Verhältnis von 85 : 15. Als Stütze für einen diradikalischen Verlauf führte er die Arbeit von Liu und Hammond ^{39a)} an, in der bei sensibilisierten Bestrahlungen von 3-Methylen-1,5-heptadien (26-b) ein syn-anti-Verhältnis der entstandenen isomeren 5-Methylbicyclo[2.1.1]hexane 8 (R = CH₃) von 85 : 15 festgestellt wurde. Die folgende Gegenüberstellung der syn-anti-Produktverhältnisse unterschiedlich 5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane 8, die einerseits aus der sensibilisierten Photocyclisierung resultieren, andererseits den weiter unten beschriebenen thermischen Gleichgewichtslagen entsprechen, weist aber deutliche Unterschiede auf.

Tab. 5: Produktverhältnisse C-5 substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane 8

C-5 Subst.	Photolyse syn : anti	Thermolyse syn : anti (T °C)	Lit.
-CH ₃	85 : 15	89 : 11 (203)	12, 39a
-NMe ₂	50 : 50	97 : 3 (153)	32
-COCH ₃	77 : 23	73 : 27 (176)	diese Arb.
-OCH ₃	60 : 40	97 : 3 (198)	diese Arb.
-OCOCH ₃	60 : 40	98 : 2 (228)	diese Arb.
-COOCH ₃	83 : 17	69 : 21 (177)	diese Arb.,

Ein Hinweis , daß die sensibilisierte Bestrahlung von 4-Methylen-1,5-hexadienen 10 über ein Triplett-diradikal verläuft, ergab die Untersuchung von Stepputtis ³²⁾, der bei Übergang von der direkten zur sensibilisierten Bestrahlung von N,N-Dimethylamino-4-methylen-1,5-hexadien 10 (R = -NMe₂) eine Annäherung an das

thermodynamische Gleichgewicht für die gebildeten syn-anti-Isomere feststellte. Erklärbar ist diese Annäherung mit der größeren Lebensdauer eines Triplettradikals im Vergleich zu der eines Singuletttradikals. Allerdings weisen die Daten der Tabelle 5 daraufhin, daß die Lebensdauern beteiligter Triplettradikale offenbar nicht ausreichen, um syn-anti-Verhältnisse zu erhalten, die dem thermischen Gleichgewicht entsprechen.

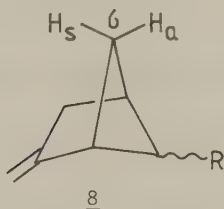
Die molekulare Zusammensetzung der erstmalig dargestellten und weitgehend isomerenfrei-isolierten Verbindungen syn- und anti-5-Methoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-47, a-47) und syn- und anti-5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-48, a-48) sowie die Struktur von syn- und anti-5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-11, a-11), das über einen neuen Syntheseweg erhalten wurde, werden durch ihre Massenspektren und korrekten CH-Analysen belegt.

Ihre IR-Spektren weisen jeweils die für eine exocyclische Doppelbindung sowie die für die jeweiligen funktionellen Gruppen erwarteten Banden auf. In Tabelle 6 sind die charakteristischen Frequenzen der Verbindungen 11, 47 und 48 angegeben. Abbildungen der IR-Spektren von 47 und 48 sind im experimentellen Teil wiedergegeben.

Tab. 6: IR-Frequenzen (cm^{-1}) C-5 substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane 8

Verbg. Gruppe	s- <u>11</u> -COCH ₃	a- <u>11</u>	s- <u>47</u> -OCH ₃	a- <u>47</u>	s- <u>48</u> -OCOCH ₃	a- <u>48</u>
$\nu(-R)$	1705	1705	1005	1035	1745	1745
$\nu(=CH)$	3070	3070	3070	3070	3080	3080
$\nu(C=C)$	1675	1675	1670	1670	1685	1685
$\delta(=C-H)$	880	880	875	870	880	880

Die eindeutige Strukturzuordnung insbesondere hinsichtlich der syn-anti-Anordnung der Substituenten R geht zweifelsfrei aus ihren ^1H -NMR-Spektren hervor. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 11, 47 und 48 sind auf den Seiten 27 -29 abgebildet.



mit R = COCH₃: 11
 = OCH₃: 47
 = CO₂CH₃: 48

Alle Verbindungen weisen im Bereich von $\delta=5$ ppm zwei breite Singulets auf, die den Protonen der exocyclischen Methylengruppe zuzuordnen sind. Die Lage der 5-H-Protonen und der Methylgruppensignale stehen im Einklang mit den Erwartungswerten für die jeweilige Verbindung. In Tabelle 7 sind die individuellen chemischen Verschiebungen dieser Protonen angeführt.

Abb. 1: 250 MHz ^1H -NMR-Spektrum von a-11

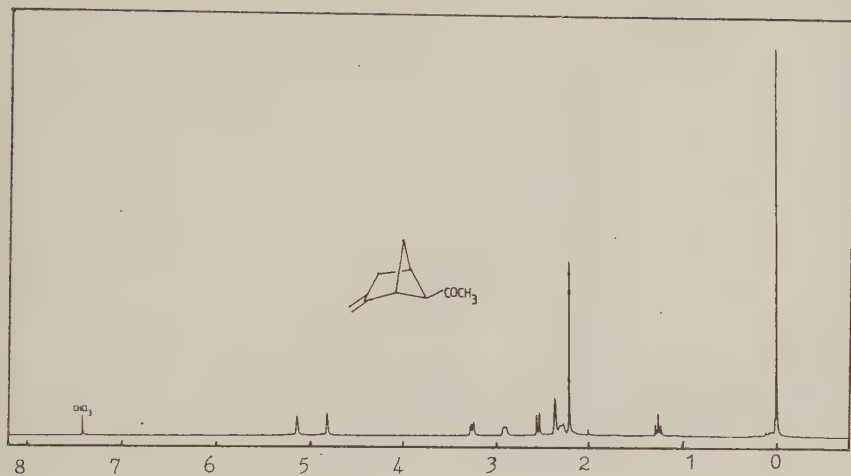


Abb. 2: 250 MHz ^1H -NMR-Spektrum von s-11

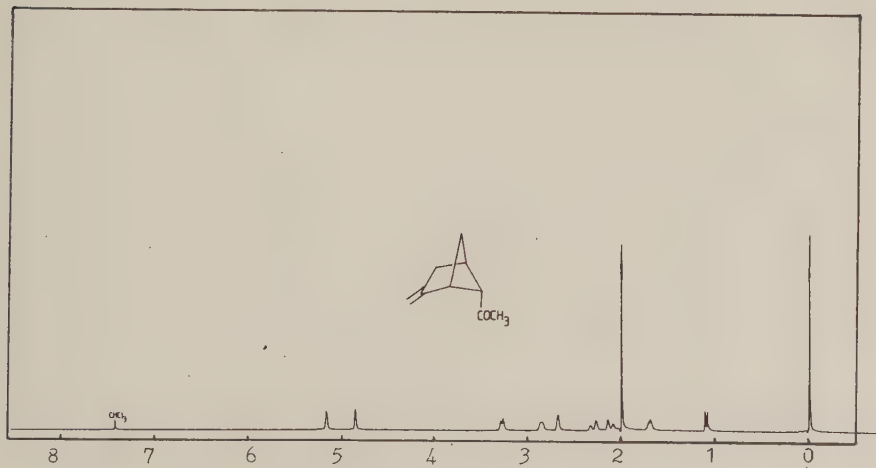


Abb. 3: 250 MHz ^1H -NMR-Spektrum von a-47

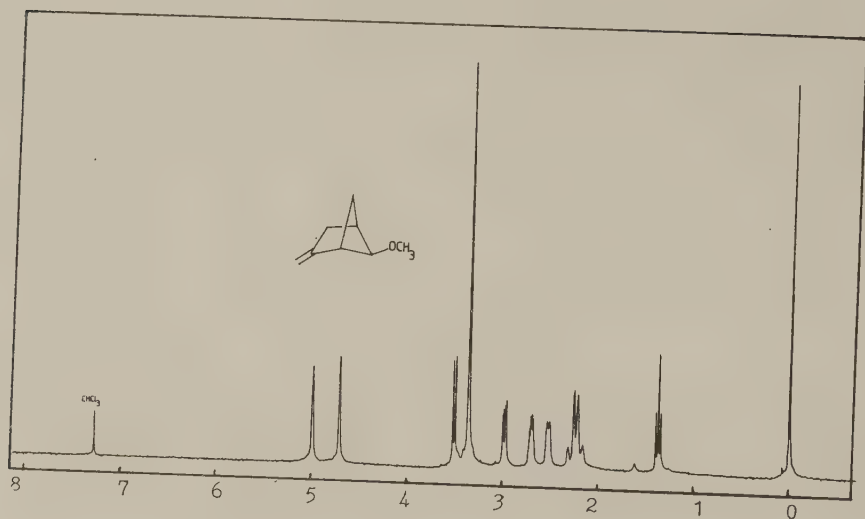


Abb. 4: 250 MHz ^1H -NMR-Spektrum von s-47

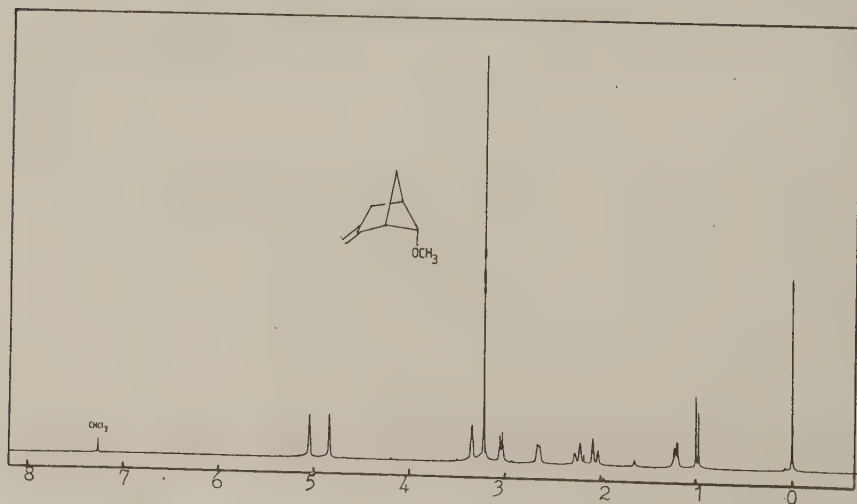


Abb. 5: 250 MHz ^1H -NMR-Spektrum von a-48

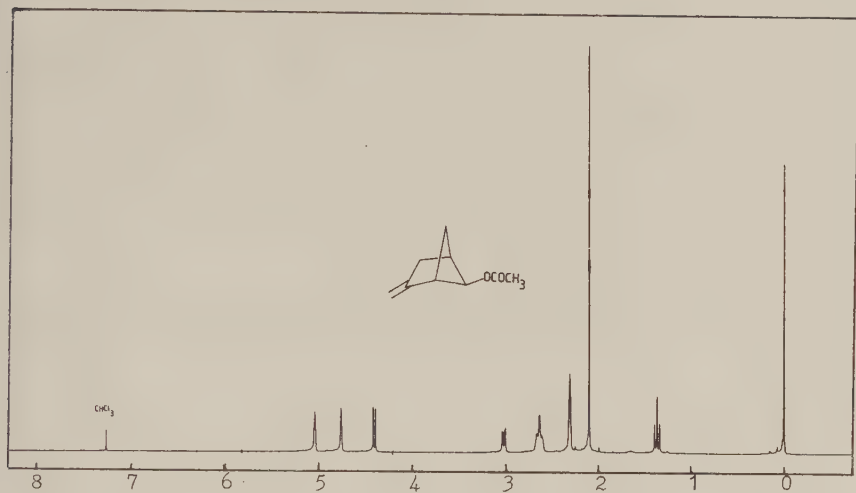
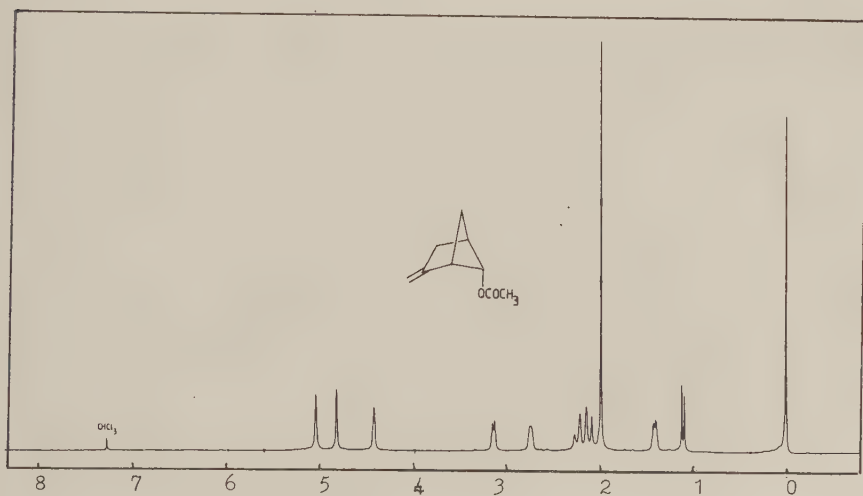


Abb. 6: 250 MHz ^1H -NMR-Spektrum von s-48



Tab. 7: Charakteristische ^1H -NMR-Daten C-5-substituierter
2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane 8 [†]

Verbg.	Protonen Gruppe	$=\text{CH}_2$ [ppm]	$-\text{CH}_3$ [ppm]	5-H [ppm]
s- <u>11</u>	$-\text{COCH}_3$	4.78 5.09	2.00	2.66 (q)
a- <u>11</u>		4.74 5.05	2.20	2.53 (d)
s- <u>47</u>	$-\text{OCH}_3$	4.83 5.05	3.23	3.35 (q)
a- <u>47</u>		4.70 4.98	3.35	3.50 (d)
s- <u>48</u>	$-\text{OCOCH}_3$	4.83 5.03	1.97	4.43 (td)
a- <u>48</u>		4.77 5.04	2.13	4.41 (d)

[†] (250 MHz, CDCl_3/TMS)

Der Tabelle 7 ist zu entnehmen, daß im Falle der anti-Epimeren die Signallagen der exo-Methylenprotonen jeweils zu höherem Feld, die Lage der Methylgruppensignale jeweils zu tieferem Feld verschoben sind.

Eine gesicherte stereochemische Differenzierung der syn-anti-Isomere beruht auf der Signalaufspaltung des 6s-H. Auf Grund der für Bicyclo[2.1.1]hexane typischen "long-range"-Kopplung (W-Kopplung) ⁵⁸⁾ zwischen 5s-H und 6s-H weisen die anti-Isomeren jeweils durch zusätzliche geminale Kopplung von gleicher Größe mit 6a-H eine Tripletttaufspaltung für das 6s-H auf. Die syn-Epimere, die auf Grund der geometrischen Anordnung von 6s-H und 5-H für diese beiden Protonen keine "Zick-Zack"-Kopplung aufweisen, zeichnet ein Duplettsignal für 6s-H aus.

Tab. 8: Chemische Verschiebung der C-6-Protonen im Bicyclo-
[2.1.1]hexansystem

Verbg.	Protonen Gruppe	6s-H [ppm]	6a-H [ppm]	J (Hz)
s- <u>11</u>	-COCH ₃	1.10(d)	1.69(dq)	6.7
a- <u>11</u>		1.25(t)	2.26(d)	7.1
s- <u>47</u>	-OCH ₃	1.00(d)	1.21(dq)	7.3
a- <u>47</u>		1.37(t)	2.70(dq)	6.6
s- <u>48</u>	-OCOCH ₃	1.10(d)	1.41(dq)	7.5
a- <u>48</u>		1.37(t)	2.63(d)	6.8

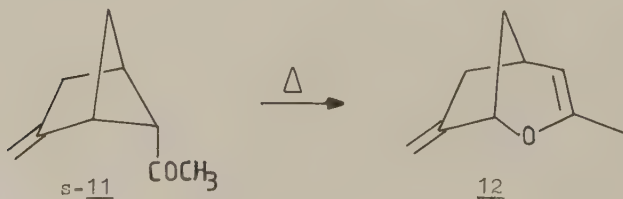
Neben dem unterschiedlichen Kopplungsverhalten zeigt Tabelle 8 ein weiteres charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der syn-anti-Epimere von 8 auf, das auch bei anderen C-5-substituierten 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexanen 8 beobachtet wird ^{12, 32}): Das 6a-H der anti-Verbindung ist im Vergleich zum 6a-H des syn-Isomers um ca. 1 ppm paramagnetisch verschoben. Diese Signalverschiebung läßt sich mit der größeren räumlichen Nähe zwischen 6a-H und dem jeweiligen Rest R und somit größerer Van-der-Waals-Abstoßung erklären. Das Ausmaß dieser paramagnetischen Verschiebung scheint mit den beobachteten Stabilitätsunterschieden (s.u.) zu korrelieren: Die Verbindungen 47 und 48 (R = OCH₃; R = OCOCH₃) weisen eine Verschiebung um 1.3 bzw. 1.2 ppm auf, Verbindung 11 (R = COCH₃) jedoch nur eine Verschiebung von 0.6 ppm. Für die entsprechende N,N-Dimethylaminoverbindung 8 (R = NMe₂) liegt die Differenz der Signallagen bei $\Delta\delta = 1.8$ ppm. Sicher spielen hier jedoch sowohl sterische als auch elektronische Effekte eine Rolle.

Die Zuordnung der Signallagen weiterer Protonen der Verbindungen 11, 47 und 48 sind im experimentellen Teil angeführt. Getroffene Zuordnungen wurden durch Entkopplungsexperimente untermauert. Die auf Grund der ^1H -NMR-Spektren getroffenen Zuordnungen der syn-anti-Isomere erfuhren eine nachträgliche Bestätigung durch das thermische Verhalten dieser Verbindungen. Erwartungsgemäß wurden die anti-Verbindungen instabiler als die syn-Isomeren gefunden.

2.4. 3-Methyl-7-methylen-2-oxabicyclo[3.2.1]oct-3-en (12)

Bei orientierenden Thermolysen von 11 wurde neben der erwarteten syn-anti-Epimerisierung des Startmaterials die Bildung eines weiteren Hauptproduktes beobachtet. Ihm wurde vorläufig die Struktur eines 3-Methyl-7-methylen-2-oxabicyclo[3.2.1]oct-3-en (12) zugeschrieben, ²²⁾ die jedoch noch einer endgültigen Absicherung bedurfte.

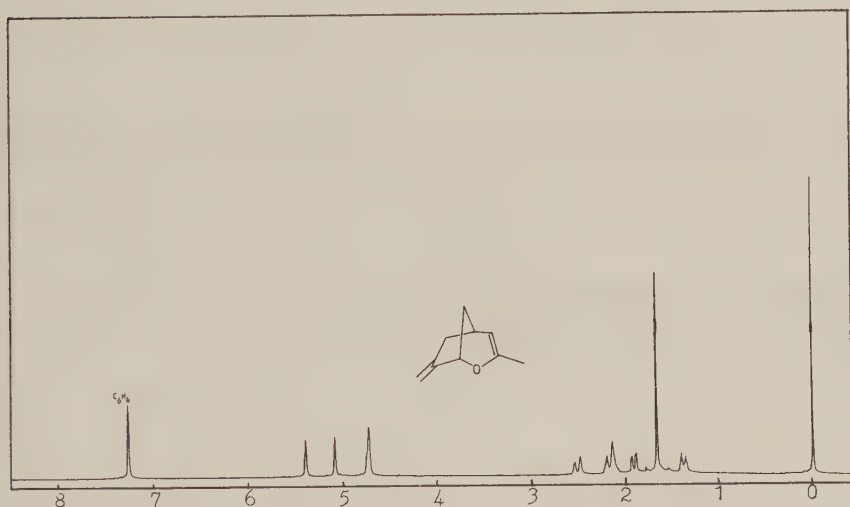
In der vorliegenden Arbeit wurde Enolether 12 durch präparative Thermolyse von s-11 (175.0° C; Ölbadthermostat) dargestellt.



Um katalytische Zersetzung des Enolethers zu vermeiden, wurde die Thermolyse in Gegenwart von Triethylamin durchgeführt. Der Enolether 12 wurde PGC in einer Reinheit von 99% isoliert.

Die molekulare Zusammensetzung des Enolethers 12 wird durch sein Massenspektrum und seine korrekte Elementaranalyse belegt. Die Strukturzuordnung geht zweifelsfrei aus seinem ^1H -NMR-Spektrum hervor. (s. Abb. 7).

Abb. 7: 250 MHz ^1H -NMR-Spektrum von 12



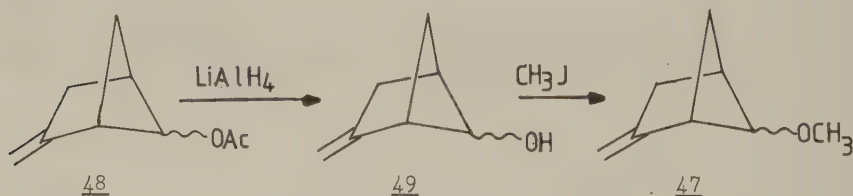
Die Protonen der exocyclischen Methylengruppe weisen zwei breite Singuletts bei $\delta = 5.01$ und 5.32 ppm auf. Das komplexe Signal bei $\delta = 4.65$ ppm wurde dem olefinischen Proton 4-H und dem Brückenkopfproton 1-H zugeordnet. Die Methylgruppe wies ein breites Singulett bei $\delta = 1.65$ ppm auf. Signale bei $\delta = 1.10$ und 1.90 ppm bilden ein AB-System und wurden der C-8-Methylengruppe zugeordnet. Beide Protonen weisen zusätzlich zur erwarteten

geminalen Kopplung ($^2J_{8,8'} = -11.5$ Hz) weitere kleine Kopplungen auf. Ein weiteres AB-System bei 2.14 und 2.47 ppm rührt von den geminalen Protonen der C-6-Methylengruppe her. Die geminale Kopplungskonstante wird hier zu $^2J_{6,6'} = 14.5$ Hz gefunden.

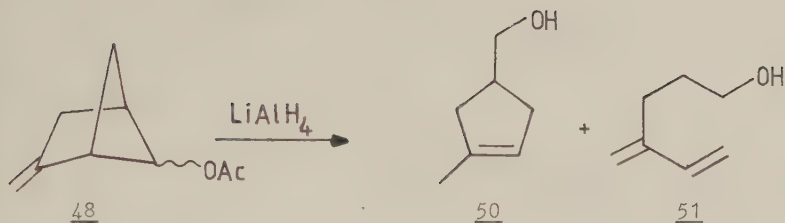
Dem IR-Spektrum von 12 (s. Abb.11, Seite 135) können eindeutige Hinweise auf die Exomethylengruppe und das Enoetherstrukturelement (3055, 1715, 1660 und 900 cm^{-1}) entnommen werden.

2.5. Reduktion von 5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (48) (Hinweise auf eine anionisch beschleunigte Reaktion)

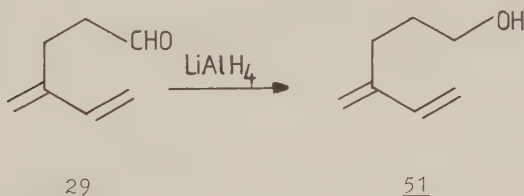
Da 5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (48) in größeren Mengen leicht zugänglich war, wurde versucht, das Acetat 48 über Reduktion zum entsprechenden Alkohol 49 in 5-Methoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (47) zu überführen.



In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch festgestellt, daß die Reduktion des Acetates 48 mit LiAlH_4 unter milden Bedingungen ($< \text{RT}$) nicht den gewünschten bicyclischen Alkohol 49 ergab, sondern es wurde die Bildung der Alkohole 50 und 51 neben 6 weiteren, ungeklärten Produkten beobachtet.



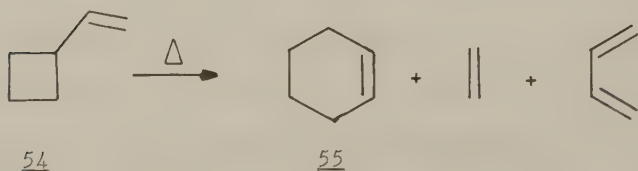
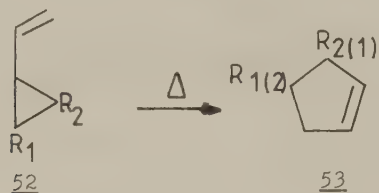
Die Alkohole 50 und 51 wurden anhand ihrer ^1H -NMR-Daten sowie IR-Spektren identifiziert, die im Einklang mit den Literaturdaten ^{59, 60)} standen. Die Struktur des acyclischen Alkohols 51 wurde durch unabhängige Synthese dieses Alkohols durch LiAlH_4 -Reduktion des bekannten Aldehyds 29 abgesichert.



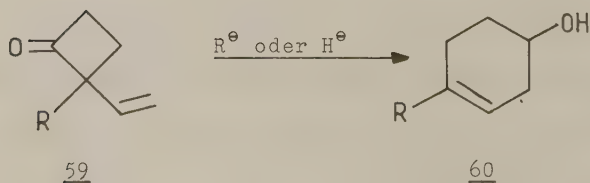
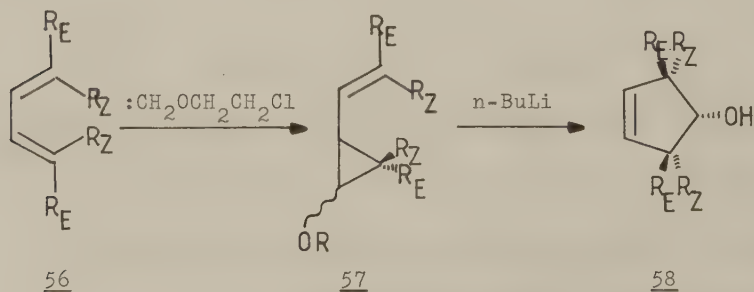
Die zunächst unerwartete Bildung der Alkohole 50 und 51 läßt sich jedoch auf dem Hintergrund der Arbeiten von Danheiser ⁶¹⁾ verstehen. In diesen Arbeiten wurde über drastische Beschleunigung der Umlagerung von Alkoxy-Anion-substituierten Vinylcyclopropanen und -butanen berichtet.

Normalerweise lagern sich Vinylcyclopropan- und Vinylcyclobutan-derivate im Temperaturbereich von $350 - 600^\circ \text{C}$ um. Mit Aktivierungsenergien von $48 - 52 \text{ kcal/mol}$ erhält man aus Cyclopropanen 52 thermisch in nicht stereospezifischen Reaktionen Cyclopentene 53. ⁶²⁾ Die thermische Reaktion von Vinylcyclobutan (54) führt zum Umlagerungsprodukt Cyclohexen (55) und den

Fragmentierungsprodukten Ethylen und 1,3-Butadien. 62, 63)



Danheisers Arbeiten zeigten jedoch, daß Alkoxy-substituierte Vertreter bereits unter sehr milden Bedingungen diese Umlagerungen eingehen.



So lieferten bspw. Cyclopropanderivate vom Typ 57, die durch Carbenaddition an das Butadien 56 hergestellt wurden, die entsprechenden Cyclopentene 59 bei Umsatz mit n-BuLi schon bei RT. ^{61a)} Die Bildung entsprechender Vinylcyclobutanumlagerungsprodukte 60 erfolgte aus Vorläufern 59 durch Carbanion- oder Hydridendonatoren bei nicht wesentlich höheren Temperaturen ($< 70^{\circ} \text{C}$). ^{61b)}

Danheiser diskutiert folgende Mechanismen für diese Umlagerungen:

a) homolytischer Bindungsbruch in der Kleinringkomponente bildet zunächst ein stabilisiertes Diradikal 61, das anschließend zum Endprodukt recyclisiert,



61



62

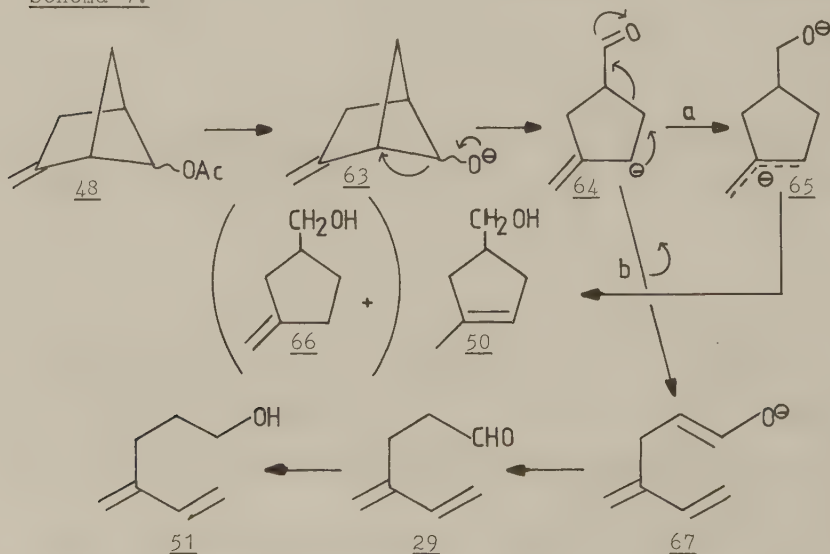
b) durch heterolytischen Bindungsbruch wird ein Aldehyd 62 generiert, der einer nachfolgenden Aldolcyclisierung unterliegt und

c) die Umlagerungsprodukte werden durch konzertierte [1,3]-sigmatrope Umlagerungen gebildet.

Für einen konzertierten Verlauf sprechen seiner Meinung nach die im Falle der Vinylcyclopropanumlagerung beobachteten hohen Stereoselektivitäten. ^{61a)} Ein Reaktionsverlauf gemäß b) erscheint jedoch ebenfalls nicht unplausibel.

Da unser bicyclisches System 8 ebenfalls eine Vinylcyclobutan-
einheit enthält, wird die beobachtete unerwartete Produktbildung
bei der Reduktion der Acetate 48 auf dem Hintergrund der Arbeiten
von Danheiser verständlicher. Acetat 48 sollte sogar noch
reaktiver als die von Danheiser untersuchten Alkoxy-substitu-
ierten Vinylcyclobutane 59 sein, da die Vinylcyclobutaneeinheit
in unserem Fall in ein Ringsystem erheblicher Spannung (s. Kap.
4.3.) eingebaut ist. Die Bildung der erhaltenen Alkohole 50
und 51 läßt sich vorläufig im Rahmen des in Schema 1 gezeigten
Reaktionsverlaufes verständlich machen.

Schema 1:



Heterolytische Fragmentierung der C-1-C-5 Bindung in einem aus
den Acetaten 48 zunächst gebildeten Alkoxy-Anion 63 sollte zu
einem Cyclopentylcarbaldehyd 64 führen, der eine Allylanionein-
heit enthält. Weitere Reduktion der Aldehydgruppe zum Alko-

holatanion 65 und nachfolgende Protonierung sollte zu den Alkoholen 50 und 66 führen. Der Alkohol 50 wurde als wesentliches Produkt isoliert. Ob ein Alkohol 66 im Produktgemisch enthalten war, ist ungeklärt.

Alternativ könnte eine Fragmentierung der Zwischenstufe 64 im Sinne der angegebenen Pfeile zu einem stabilisierten Enolat 67 führen. Weitere Reduktion des nach Protonierung und Tautomerisierung entstandenen Aldehyds 29 sollte den isolierten Alkohol 51 ergeben.

Diese sehr vorläufigen mechanistischen Vorstellungen bedürfen jedoch weiterer Absicherung durch Aufklärung der zusätzlich zu 50 und 51 gebildeten Produkte sowie durch unabhängige Generierung postulierter Zwischenstufen.

3. Thermolyse syn- und anti-5-substituierter 2-Methylenbicyclo-
[2.1.1]hexane

3.1. Allgemeines

Alle in dieser Arbeit synthetisierten, in 5-Position substituierten 2-Methylenbicyclo[2.1.1] hexane 8 wurden in der Gasphase bei ca. 1 mbar im Temperaturbereich von 115 - 230° C sowie teilweise auch in Lösung thermolysiert. In allen Fällen wurde eine syn-anti-Epimerisierung als Hauptreaktion beobachtet. Die ¹H-NMR-Spektroskopie eignete sich nicht zur Verfolgung des Thermolysefortgangs, da die jeweiligen Epimere der Acetyl- 11, Methoxy- 47 und Acetoxyverbindung 48 keine zur unabhängigen Integration geeigneten Signale aufweisen. Produktzuordnungen und quantitative Auswertung erfolgte daher durch Kapillargaschromatographie. Zur Kontrolle der Massenbilanz war allen Thermolysen ein geeigneter innerer Standard beigelegt, der in dem jeweiligen Temperaturbereich thermisch stabil war. Aus dem Quotienten der Summe aller analytisch erfaßten Thermolyseprodukte und dem Standard ergab sich im Rahmen der jeweiligen analytischen Genauigkeit auch nach langen Thermolysezeiten, die vielfach für die Gleichgewichtseinstellung erforderlich waren, kein Hinweis auf nennenswerte Substanzverluste.

Neben der dominierenden syn-anti-Epimerisierung beobachtete man im Falle der Verbindungen 47 und 48 nach langen Thermolysezeiten und bei höheren Temperaturen eine sehr untergeordnete Bildung nicht epimerer Produkte. Bei den unter diesen Bedingungen gebildeten Produkten handelte es sich größtenteils um die offenkettigen Triene 43 und 45, die durch Retentionszeitenvergleich

mit authentischen Proben zugeordnet wurden.

Im Falle der Methoxy- 47 und Acetoxyverbindung 48 wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen k_s und k_a der syn-anti-Epimerisierung nach dem kinetischen Ansatz einer reversiblen Reaktion 1.Ordnung berechnet. Die extrem untergeordnet Bildung der Nebenprodukte konnte hier in 1.Näherung vernachlässigt werden. Dieses Vorgehen war gerechtfertigt, da ihr Anteil im Falle der Methoxyverbindung 47 weniger als 1% war und auch im Falle der Acetoxyverbindung 48 unter 1.2% im Zeitraum der kinetischen Messungen betrug.

Für die Acetyl-substituierte Verbindung 11 konnte die kinetische Auswertung nicht in analoger Weise vollzogen werden, da bei der Thermolyse von 11 die Bildung eines weiteren Hauptproduktes, des zugehörigen bicyclischen Enolethers 12, beobachtet wurde. Auf Grund der konkurrierenden Bildung dieses zusätzlichen Produktes bei den Thermolysen von 11 folgen diese einem komplexeren kinetischen Schema (s. Kap. 3.2.)

Detaillierte Angaben über Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten sowie über den zeitlichen Konzentrationsverlauf der einzelnen Thermolysen werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten resultieren über eine Analyse nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach der Beziehung

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

die Arrheniusparameter E_a und A .

Nach der "Theorie des Übergangszustandes" wurden die Größen

$$\Delta H_{Tm}^{\ddagger} = E_a - RTm$$

$$\Delta S_{Tm}^{\ddagger} = R \ln (A h/e K_B Tm)$$

$$\Delta G_{Tm}^{\ddagger} = \Delta H_{Tm}^{\ddagger} - Tm \Delta S_{Tm}^{\ddagger}$$

bestimmt. Angegebene Fehler sind Standardabweichungen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K wurden durch eine Ausgleichsrechnung über die Beziehung

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R = -\Delta G/RT$$

die Enthalpie- und Entropiedifferenzen zwischen den jeweiligen syn-anti-Isomeren ermittelt, die etwa den Grundzustandsdifferenzen entsprechen sollten. Diesem Verfahren liegt die Annahme zugrunde, daß die beiden gasförmigen Epimere quasi ideales Verhalten aufweisen und daß die Temperaturunabhängigkeit von Enthalpie- und Entropiedifferenzen im jeweiligen Meßbereich Gültigkeit hat.

Die experimentell ermittelten Aktivierungsenergien und die abgeleiteten Reaktionsenergien für die syn-anti-Epimerisierung der Verbindungen 11, 47 und 48 sind in den Kapiteln 3.2, 3.3 und 3.4. aufgeführt.

3.2. Thermolyse von syn- und anti-5-Acetyl-2-methylenbicyclo-
[2.1.1]hexan (s-11, a-11)

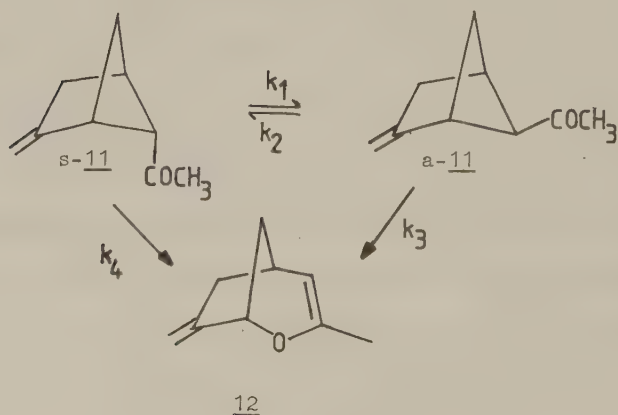
Das thermische Verhalten der Acetylverbindung 11 wurde in der Gasphase bei ca. 1 mbar zwischen 115.8 und 175.8° C bei 7 Temperaturen für s-11 und 6 Temperaturen für a-11 quantitativ verfolgt. Neben der erwarteten syn-anti-Epimerisierung von 11 wurde auch zu frühen Zeitpunkten von beiden Epimeren, s-11 und a-11, ausgehend eine konkurrierende, etwas langsamere Bildung des Enolethers 12 beobachtet. Um sauerkatalysierte Verluste des Enolethers 12 sicher auszuschließen, wurde allen Gasphasenthermolysen von 11 Triethylamin zugefügt.

Unabhängige Thermolyse des Enolethers 12 bei 175.8° C und über einen Zeitraum von 8 h sowie Thermolyse von s-11 bei 175.8° C über 43 h zeigte, daß die Bildung des Enolethers 12 bei dieser Temperatur im Zeitraum der kinetischen Messungen als thermisch irreversibel angesehen werden kann. Die längste Zeit für kinetische Messungen der Acetylverbindung 11 betrug bei 175.8° C 4 h. Irreversible Bildung von 12 kann daher auch für die tieferen Temperaturen angenommen werden, bei denen die kinetischen Messungen der Umlagerung von 11 erfolgten.

Die Bildung von Nebenprodukten war für den größten Zeitraum der kinetischen Messungen vernachlässigbar gering (s. exp. Teil). So zeigte u.a. auch eine Strömungspyrolyse von s-11 bei 400° C und ca. 1 mbar die Dominanz des Enolethers 12 bei der Produktbildung: Neben 69% Enolether 12 und 20% acyclischem Trien t-37 wurden nur noch vier weitere, noch nicht identifizierte Produkte (0.5%, 1.2%, 3.2% und 5.7%) gefunden.

Es scheint daher gerechtfertigt, die kinetische Auswertung der Thermolyse von 11 auf die drei Produkte s-11, a-11 und 12 zu beschränken. Zunächst einmal wurde unter Vernachlässigung der syn-anti-Gleichgewichtseinstellung von 11, d.h. unter der Annahme, daß die syn-anti-Epimerisierung schneller als die Abreaktion zu 12 erfolgt, die Bildung des Enolethers 12 als irreversible Reaktion 1.Ordnung behandelt. In diesem Sinne wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_s (s-11 als Startm.) und k_a (a-11 als Startm.) berechnet. Auf Grund der relativen Geschwindigkeiten der Teilreaktionen erscheint es aber angebrachter, die Umlagerungen im System 11 mit dem unten dargestellten kinetischen Schema zu beschreiben.

Schema 2:



Zur Bestimmung der individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_1 - k_4 wurden aus frühen Thermolysezeitpunkten unter Annahme irreversibler Reaktionen 1.Ordnung Geschwindigkeitskonstanten für

die Einzelschritte abgeschätzt. Mit so abgeschätzten Ausgangsgeschwindigkeitskonstanten wurde durch numerische Integration der das kinetische Schema beschreibenden Differentialgleichungen nach dem Runge-Kutta-Verfahren Konzentrationen der drei Produkte berechnet. Unter Variation dieser Geschwindigkeitskonstanten wurden die Differenzen zwischen berechneten und experimentellen Konzentrationen minimiert. Explizite Angaben über verbleibende Abweichungen der berechneten Werte von den experimentellen Konzentrationen befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit. Stellvertretend für die mit den so optimierten Geschwindigkeitskonstanten recht gute Anpassung der berechneten Werte an die experimentellen Konzentrationen sind hier die Vergleichsdaten der Thermolyse von 11 bei 163.7° C angeführt.

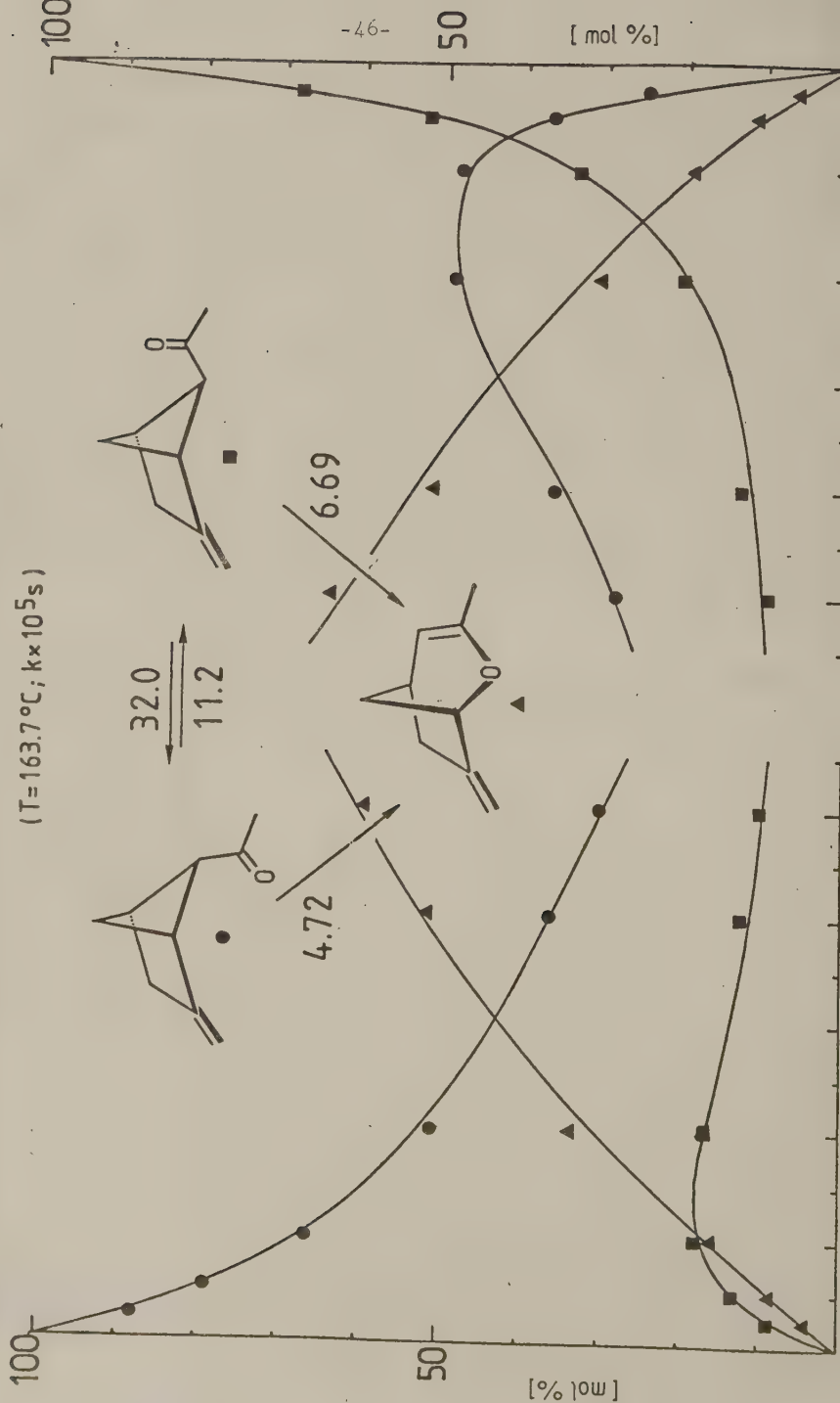
Tab. 9: Vergleichsdaten der exp. und ber. Konzentrationen der

Thermolyse von 11 $T = 163.7^{\circ} \text{ C}$ $k_1 = 0.112\text{E-}3 \text{ s}^{-1}$
 $k_2 = 0.320\text{E-}3$
 $k_3 = 0.669\text{E-}4$
 $k_4 = 0.472\text{E-}4$

<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
24.87	24.17	-0.70	68.24	70.42	2.18	6.78	5.41	-1.37
36.56	37.20	0.64	52.34	52.41	0.07	11.10	10.40	-0.70
47.67	48.32	0.65	33.33	32.59	-0.74	19.00	19.09	0.09
48.95	47.90	-1.05	20.83	18.80	-2.03	30.22	33.30	3.08
36.62	34.23	-2.39	12.99	11.53	-1.46	50.77	54.24	3.47
27.26	28.41	1.64	8.83	9.52	0.69	63.91	62.07	-1.84
[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ
<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
87.76	87.63	-0.13	8.37	8.27	-0.10	3.90	4.11	0.21
78.64	78.84	0.20	13.18	12.88	-0.30	8.17	8.28	0.11
65.86	66.89	1.03	17.74	18.65	0.91	16.40	16.53	0.13
50.36	52.81	2.45	16.24	16.73	0.49	33.40	30.48	-2.92
35.91	35.82	-0.09	13.07	11.96	-1.11	51.02	52.22	1.20
30.45	29.68	-0.77	10.80	9.93	-0.87	58.75	60.39	1.64

Abb. 3: Konzentrationsverlauf der Thermolyse von 11 in statischer Gasphase

($T = 163.7^\circ\text{C}$; $k \times 10^5 \text{ s}$)



Eine graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufs der in Tabelle 9 zusammengestellten Daten gibt Abbildung 8 wieder. Die Kurven in der Abbildung 8 entsprechen jeweils dem berechneten zeitlichen Verlauf der Konzentrationen von s-11, a-11 und 12. Experimentell ermittelte Konzentrationen von s-11, a-11 und 12 sind durch entsprechende Symbole gekennzeichnet. Die Darstellung steht im Einklang mit dem kinetischen Schema der Thermolyse von 11. Es zeigt sich, daß von beiden Epimeren s-11 und a-11 ausgehend sich eine Annäherung an das gleiche syn-anti-Gleichgewicht ergibt. Die Konzentration des Enolethers 12 nimmt erwartungsgemäß stetig zu.

Für die nach obigen Ansätzen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_s , k_a , k_1 , k_2 , k_3 und k_4 wurden über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate folgende Arrheniusgleichungen ermittelt:

$$\lg (k_s/s^{-1}) = (13.59 \pm 0.38) - (35.81 \pm 0.73)/\theta$$

$$\lg (k_a/s^{-1}) = (11.32 \pm 0.30) - (31.20 \pm 0.59)/\theta$$

$$\lg (k_1/s^{-1}) = (12.58 \pm 0.16) - (33.01 \pm 0.30)/\theta$$

$$\lg (k_2/s^{-1}) = (12.62 \pm 0.06) - (32.20 \pm 0.11)/\theta$$

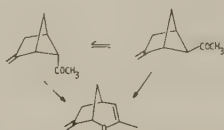
$$\lg (k_3/s^{-1}) = (11.68 \pm 0.53) - (31.76 \pm 1.01)/\theta$$

$$\lg (k_4/s^{-1}) = (13.36 \pm 0.51) - (35.43 \pm 0.97)/\theta$$

Angegebene Fehler sind Standardabweichungen der Arrheniusgeraden. Fehler in den individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_1 - k_4 gehen hier nicht ein.

Die in Tabelle 10 angeführten kinetischen und thermodynamischen Größen wurden unter Verwendung der in Kap. 3.1 wiedergegebenen Beziehungen ermittelt.

Tab. 10: Kinetische und thermodynamische Daten der Gasphasen-thermolyse von 11



Größe	k_1	k_2	k_3	k_4
T_m ($^{\circ}\text{C}$)	145 7 Werte	145 7 Werte	145 7 Werte	145 7 Werte
E_a				
kcal/mol	33.01 ± 0.30	32.20 ± 0.11	31.76 ± 1.01	35.43 ± 0.98
kJ/mol	138.11 ± 1.25	134.71 ± 0.46	132.89 ± 4.21	148.24 ± 4.08
$\lg A/s^{-1}$	12.58 ± 0.16	12.62 ± 0.06	11.68 ± 0.53	13.36 ± 0.51
R	- 0.99979	- 0.99997	- 0.99750	- 0.99811
$\Delta H_{Tm}^{\ddagger}$				
kcal/mol	32.18 ± 0.30	31.36 ± 0.11	30.93 ± 1.01	34.60 ± 0.73
kJ/mol	134.63 ± 1.25	131.23 ± 0.46	129.42 ± 4.21	146.36 ± 3.04
$\Delta S_{Tm}^{\ddagger}$				
cal/K mol	-3.64 ± 0.72	-3.47 ± 0.26	-7.76 ± 2.41	-0.06 ± 1.73
J/K mol	-15.23 ± 3.01	-14.52 ± 1.09	-32.47 ± 10.08	-0.25 ± 7.24
$\Delta G_{Tm}^{\ddagger}$				
kcal/mol	33.07 ± 0.43	32.82 ± 0.17	34.18 ± 1.42	34.63 ± 1.03
kJ/mol	138.37 ± 1.80	137.32 ± 0.71	143.01 ± 5.94	144.89 ± 4.31

Aus der Temperaturabhängigkeit der aus den angepaßten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 berechneten Gleichgewichtskonstante $K = k_2/k_1$ ergibt sich:

$$\Delta H_r = (-0.81 \pm 0.26) \text{ kcal/mol}$$

$$(-3.39 \pm 1.09) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_r = (+0.18 \pm 0.64) \text{ cal/K mol}$$

$$(+0.75 \pm 2.68) \text{ J/K mol}$$

$$\Delta G_r = (-0.89 \pm 0.37) \text{ kcal/mol}$$

$$(-3.72 \pm 1.55) \text{ kJ/mol}$$

Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Enthalpiedifferenzen lassen sich für k_1 und k_2 folgende Enthalpiedifferenzen bei Raumtemperatur abschätzen:

$$\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = (32.42 \pm 0.30) \text{ kcal/mol} \quad (\text{aus } k_1)$$

$$(135.6 \pm 1.3) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = (31.60 \pm 0.11) \text{ kcal/mol} \quad (\text{aus } k_2)$$

$$(132.2 \pm 0.5) \text{ kJ/mol}$$

3.3. Thermolyse von syn- und anti-5-Methoxy-2-methylenbicyclo-
[2.1.1]hexan (47)

Das thermische Verhalten der Methoxy-substituierten Verbindungen 47 wurde über einen Temperaturbereich von 44°C (6 Meßpunkte, sowohl von s-47 als auch a-47 ausgehend) untersucht. Als dominierende Reaktion erwies sich die syn-anti-Epimerisierung, wobei das Gleichgewicht fast ganz auf der Seite des syn-Isomeren s-47 (s-47 : a-47 = 98 : 2) lag. Die Nebenproduktbildung war im Rahmen der kinetischen Messungen ($< 1\%$) vernachlässigbar gering. Als zusätzliche Produkte wurden nur die offenkettigen Triene c-43 und t-43 beobachtet. Durch Strömungspyrolyse bei 400°C konnte s-47 zu ca. 50% in die offenkettigen Triene 43 umgewandelt werden (41.5% t-43, 9.7% c-43). Neben 3.8% a-47 ergab die Pyrolyse nur noch ein weiteres Produkt (4.0%), dessen Struktur bisher nicht aufgeklärt wurde. Variation des Anfangsdrucks sowie Zumischung von Propen zeigte keinen signifikanten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit in statischer Gasphase.

Für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten wurden über eine "least-squares"-Analyse die folgenden Arrheniusgleichungen ermittelt (siehe Seite 51).

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K ($[\text{anti}]_{\text{exp.}}/[\text{syn}]_{\text{exp.}}$) ergab trotz schwierig zu messender Gleichgewichtslage in guter Korrelation ($R = 0.9981$) eine lineare Beziehung. Die aus dieser Beziehung abgeleiteten Daten sind ebenfalls auf Seite 51 aufgeführt.

Auf Seite 52 befinden sich die aus den Arrheniusgleichungen ermittelten kinetischen und thermodynamischen Daten der Gasphasenthermolyse von 47.

Arrheniusgleichungen der Thermolysen von 47:

$$\lg ((k_a + k_s) / s^{-1}) = (14.50 \pm 0.49) - (38.18 \pm 1.00) / \theta$$

$$R = - 0.998630$$

$$\lg (k_{a_s} / s^{-1}) = (14.45 \pm 0.49) - (38.12 \pm 1.01) / \theta$$

$$R = - 0.998608$$

$$\lg (k_{s_s} / s^{-1}) = (14.13 \pm 0.40) - (40.67 \pm 0.82) / \theta$$

$$R = - 0.999180$$

$$\lg ((k_a + k_s) / s^{-1}) = (14.10 \pm 0.04) - (37.22 \pm 0.07) / \theta$$

$$R = - 0.999992$$

$$\lg (k_{a_a} / s^{-1}) = (14.06 \pm 0.04) - (37.15 \pm 0.08) / \theta$$

$$R = - 0.999992$$

$$\lg (k_{s_a} / s^{-1}) = (13.73 \pm 0.09) - (39.71 \pm 0.20) / \theta$$

$$R = - 0.999952$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K ergibt sich:

$$\Delta H_r = (-2.56 \pm 0.23) \text{ kcal/mol}$$

$$= (-10.7 \pm 1.0) \text{ kJ/mol}$$

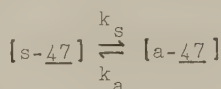
$$\Delta S_r = (+1.51 \pm 0.50) \text{ cal/K mol}$$

$$= (+6.32 \pm 2.09) \text{ J/K mol}$$

$$\Delta G_r = (-3.01 \pm 0.32) \text{ kcal/mol}$$

$$(-12.6 \pm 1.3) \text{ kJ/mol}$$

Tab. 11: Kinetische und thermodynamische Daten der Gasphasen-
thermolyse von 47



Größe	k_{ss}	k_{as}	k_{sa}	k_{aa}
T_m ($^{\circ}C$)	175 6 Werte	175 6 Werte	175 6 Werte	175 6 Werte
E_a kcal/mol	40.67 $\pm$ 0.82	38.12 $\pm$ 1.01	39.71 $\pm$ 0.20	37.15 $\pm$ 0.08
kJ/mol	170.16 $\pm$ 3.43	159.49 $\pm$ 4.23	166.15 $\pm$ 0.84	155.44 $\pm$ 0.34
$\lg A/s^{-1}$	14.13 $\pm$ 0.40	14.45 $\pm$ 0.49	13.73 $\pm$ 0.09	14.06 $\pm$ 0.04
R	- 0.999180	- 0.998608	- 0.999952	- 0.999992
$\Delta H_{Tm}^{\ddagger}$ kcal/mol	39.78 $\pm$ 0.82	37.23 $\pm$ 1.01	38.82 $\pm$ 0.20	36.27 $\pm$ 0.08
kJ/mol	166.44 $\pm$ 3.43	155.77 $\pm$ 4.23	162.42 $\pm$ 0.84	151.75 $\pm$ 0.34
$\Delta S_{Tm}^{\ddagger}$ cal/K mol	3.30 $\pm$ 1.83	4.81 $\pm$ 2.24	1.48 $\pm$ 0.44	2.98 $\pm$ 0.17
J/K mol	13.81 $\pm$ 7.66	20.13 $\pm$ 9.37	6.19 $\pm$ 1.84	12.47 $\pm$ 0.71
$\Delta G_{Tm}^{\ddagger}$ kcal/mol	38.30 $\pm$ 1.16	35.07 $\pm$ 1.43	38.15 $\pm$ 0.28	34.93 $\pm$ 0.11
kJ/mol	160.25 $\pm$ 4.86	146.73 $\pm$ 5.96	159.62 $\pm$ 1.18	146.15 $\pm$ 0.46

3.4. Thermolyse von syn- und anti-5-Acetoxy-2-methylenbicyclo- [2.1.1]hexan (48)

Das thermische Verhalten des Acetates 48 wurde über ein Temperaturintervall von 45°C verfolgt. Das Acetat a-48 wurde bei 7 unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Für das syn-Epimer s-48 wurden bei den gleichen Temperaturen jeweils zwei unabhängige Meßreihen durchgeführt, die innerhalb der Fehlerbreite zu identischen Geschwindigkeitskonstanten führten. Erwartungsgemäß erwies sich die syn-anti-Epimerisierung wieder als die Hauptreaktion. Die Nebenproduktbildung beschränkte sich im Rahmen der kinetischen Messungen auf ca. 1%. Hierbei wurde größtenteils nur die Bildung von c-45 beobachtet. Bei Langzeitthermolysen zur Bestimmung der Gleichgewichtslage wurden drei weitere Produkte festgestellt, von denen ein Produkt als t-45 identifiziert werden konnte. Bei der Bildung der offenkettigen Produkte war die Entstehung von c-45 gegenüber der Bildung von t-45 um einen Faktor von ca. 8 ($T = 228.3^{\circ}\text{C}$) begünstigt. Die beiden unbekannten Verbindungen wiesen eine mit t-45 vergleichbare Konzentration auf. Die Strömungspyrolyse von s-48 zeigte, daß bei 480°C die offenkettigen Acetate 45 zu etwa 75% gebildet werden. Die Bildung von c-45 ist unter diesen Bedingungen um einen Faktor 3 begünstigt. Neben drei kleineren Verunreinigungen, die insgesamt etwa 1% ausmachten, wurde nur ein zusätzliches, in seinem Anteil mit t-45 vergleichbares Produkt gebildet. Variation des Anfangsdruckes sowie Zumischung von Propen als Radikalfänger zeigte keinen signifikanten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Gasphasenthermolyse von Acetat 48.

Für die unter Annahme einer reversiblen Reaktion 1.Ordnung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die folgenden Arrheniusgleichungen ermittelt:

$$\lg ((k_a + k_s) / s^{-1}) = (12.48 \pm 0.57) - (36.72 \pm 1.26) / \theta$$

$$R = - 0.997075$$

$$\lg (k_{a_s} / s^{-1}) = (12.43 \pm 0.58) - (36.63 \pm 1.26) / \theta$$

$$R = - 0.997038$$

$$\lg (k_{s_s} / s^{-1}) = (12.69 \pm 0.53) - (40.82 \pm 1.15) / \theta$$

$$R = - 0.998009$$

$$\lg ((k_a + k_s) / s^{-1}) = (13.93 \pm 0.15) - (39.86 \pm 0.33) / \theta$$

$$R = - 0.999834$$

$$\lg (k_{a_a} / s^{-1}) = (13.88 \pm 0.15) - (39.78 \pm 0.33) / \theta$$

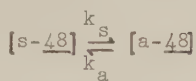
$$R = - 0.999833$$

$$\lg (k_{s_a} / s^{-1}) = (14.02 \pm 0.20) - (43.71 \pm 0.44) / \theta$$

$$R = - 0.999752$$

Die aus ihnen abgeleiteten kinetischen und thermodynamischen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 12: Kinetische und thermodynamische Daten der Gasphasen-
thermolyse von 48



Größe	k_{ss}	k_{as}	k_{sa}	k_{aa}
T_m (°C)	205 7 Werte	205 7 Werte	205 7 Werte	205 7 Werte
$\bar{E}_a$ kcal/mol	40.93±1.15	36.74±1.25	43.73±0.44	39.80±0.32
kJ/mol	171.24±4.80	153.74±5.23	182.95±1.82	166.51±1.35
k_s A/s ⁻¹	12.73±0.52	12.48±0.57	14.03±0.20	13.89±0.15
R	- 0.998009	- 0.997038	- 0.999752	- 0.999833
$\Delta H_{Tm}^\ddagger$ kcal/mol	39.98±1.15	35.79±1.25	42.78±0.44	38.85±0.32
kJ/mol	167.26±4.80	149.76±5.23	178.98±1.82	166.51±1.35
$\Delta S_{Tm}^\ddagger$ cal/K mol	-3.21±2.40	-4.36±2.61	2.72±0.91	2.08±0.67
J/K mol	-13.43±10.0	-18.24±10.9	11.38±3.81	8.70±2.80
$\Delta G_{Tm}^\ddagger$ kcal/mol	41.52±1.63	37.88±1.77	41.48±0.62	37.85±0.45
kJ/mol	173.72±6.82	158.50±7.41	173.55±2.59	158.36±1.88

Die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K ließ sich in guter Korrelation ($R=0.99343$) mit einer Geraden beschreiben, aus der folgende thermodynamische Parameter abgeleitet wurden:

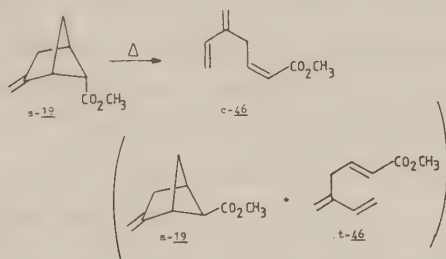
$$\begin{aligned}\Delta H_r &= (-3.93 \pm 0.20) \text{ kcal/mol} \\ &= (-16.5 \pm 0.8) \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_r &= (-0.64 \pm 0.41) \text{ cal/K mol} \\ &= (-2.7 \pm 1.7) \text{ J/K mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= (-3.63 \pm 0.28) \text{ kcal/mol} \\ &= (-15.2 \pm 1.2) \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

3.5. Strömungspyrolyse von 5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo- [2.1.1]hexan (19)

Upadek ¹²⁾ beobachtet bei der Gasphasenthermolyse der epimeren Methylester 19 neben der syn-anti-Epimerisierung die Bildung zweier, weiterer Nebenprodukte, deren Struktur nicht aufgeklärt wurde, bei denen aber die Vermutung nahelag, daß es sich um die offenkettigen Ester c-46 und t-46 handeln könnte. Da die offenkettigen Trienester 46 und die zugehörigen Bicyclohexane 19 auf dem in Kapitel 2 beschriebenen Weg durch Wittigreaktion und [2+2]-Photocyclisierung leicht zugänglich sind, wurden die Epimeren 19 erneut auf diesem Weg synthetisiert und einer Strömungspyrolyse unterworfen.



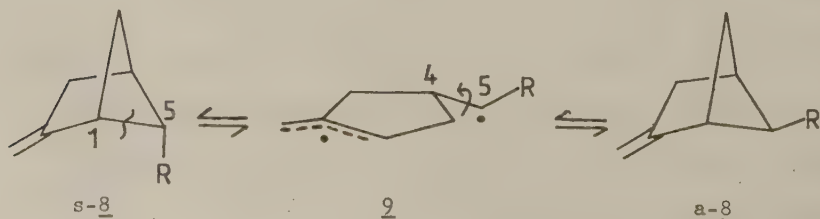
Bei 380° C lieferte s-19 in der Tat in etwa 72% die offenkettigen Triene 46. Hierbei konnte das aus der Synthese nicht zugängliche c-46 präparativ, rein isoliert werden. Die Isomeren entstanden bei der Strömungspyrolyse in einem Verhältnis von 57 : 43 (t-46 : c-46). Daneben wurden nur zwei weitere, untergeordnete Produkte mit einem Anteil von 0.2 bzw. 0.25% beobachtet. Die Ergebnisse der jetzigen Untersuchung legen nahe, daß es sich bei den ursprünglich unbekannten Verbindungen, die bei der Thermolyse von 19 auftraten, ebenfalls um die cis-trans-Isomere von 46 handelte. Exakte Zuordnungen durch Retentionszeitenvergleich ließen sich nicht durchführen, da die von Upadek benutzten Säulen nicht mehr zugänglich waren.

4. Diskussion der Thermolyseergebnisse

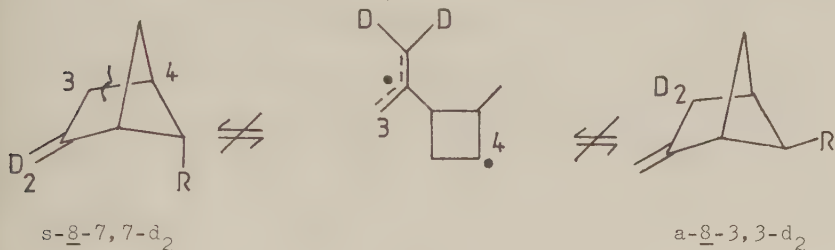
4.1. Mechanistische Betrachtungen

Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens von 5-Acetyl-, 5-Methoxy- und 5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan 11, 47 und 48 wurde in allen drei Fällen eine syn-anti-Epimerisierung des Ausgangsmaterials beobachtet. Im Falle der Methoxy- und Acetoxy-substituierten Verbindungen 47 und 48 war diese Epimerisierung im gesamten, untersuchten Temperaturbereich die dominierende Reaktion. Bei der Thermolyse der 5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexane 11 konkurrierte mit der syn-anti-Epimerisierung die etwas langsamere Bildung von 3-Methyl-7-methylen-2-oxabicyclo[3.2.1]oct-3-en (12). Mechanistisch läßt sich die, für die angeführten Systeme beobachtete, dominierende syn-anti-Epimerisierung in Analogie zum Thermolyseverhalten anderer C5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane 8 (R = -CH₃, -CO₂CH₃, -CN, -N(CH₃)₂) ^{12, 32}) deuten.

In 8 liegen 3 unterschiedliche allylische C-C-Bindungen vor. Es kann jedoch nur der Bruch einer dieser Bindungen für die beobachtete syn-anti Epimerisierung verantwortlich gemacht werden. Bevorzugter Bruch der allylischen C1-C5-Vierringbindung in 8 sollte ein allylstabilisiertes Diradikal 9 generieren, das nach Rotation um die C4-C5-Bindung zum jeweiligen anderen Epimer recyclisieren kann.



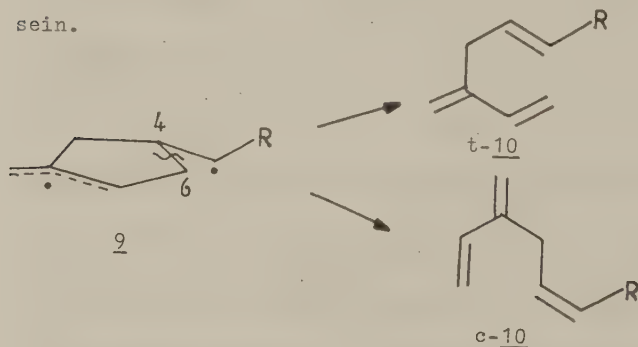
Ein derartiger Reaktionsverlauf beinhaltet, wie bereits in der Einleitung erwähnt, im Verlauf der Reaktion eine nicht-bindende, orthogonale Anordnung zwischen den Orbitalen an C1 und C5. Konzentrierte Anteile sollten somit weitestgehend ausgeschlossen sein.



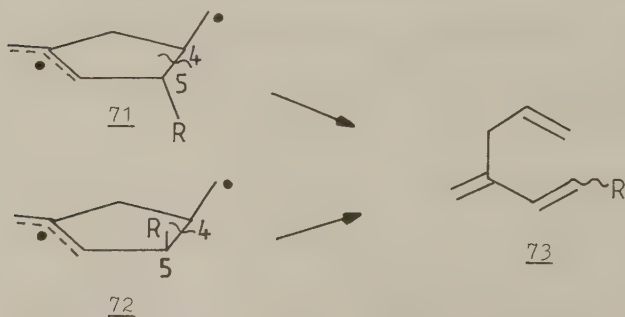
Konkurrierender Bruch der ebenfalls allylständigen C3-C4-Bindung in 8, der nicht zu einer Veränderung der stereochemischen Anordnung an C5 führt, kann aufgrund energetischer Betrachtungen sowie experimenteller Befunde ausgeschlossen werden. So sollte die Fragmentierung einer Fünfringbindung gegenüber einer entsprechend substituierten Vierringbindung in 8 um ca. 20 kcal/mol benachteiligt sein. Dieser Erwartung entsprechend fand Upadek bei der Thermolyse der exocyclisch-Deuterium-markierten Verbindung 8-7,7- d_2 ($R = -CH_3$) keinen experimentellen Hinweis auf eine mit der Epimerisierung der C5-Methylgruppe konkurrierende Umlagerung $\underline{8}\text{-}7,7\text{-}d_2 \rightleftharpoons \underline{8}\text{-}3,3\text{-}d_2$.¹²⁾

Energetisch ungünstiger als der erstgenannte Bindungsbruch sollte auch ein Reaktionsweg sein, der durch den Bruch der allylständigen C1-C6-Vierringbindung eingeleitet wird, sofern sich in 5-Stellung ein radikalstabilisierender Substituent befindet. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten, experimentellen Befunde weisen daraufhin, daß bei den Verbindungen 11 und 47 ein Radikal

in C5-Stellung eine Stabilisierung erfährt und daß somit ein Bruch der C1-C6-Bindung benachteiligt sein sollte. Für Acetat 48 läßt sich eine konkurrierende C1-C6-Bindungsöffnung nicht ohne weiteres ausschließen, da die Untersuchungsergebnisse darauf hinweisen, daß dieser Substituent in unserem System keine stabilisierende Wirkung auf ein radikalisches Zentrum an C5 hat. Aufschlüsse über das Ausmaß der Beteiligung einer C1-C6-Bindungsspaltung sollten aus der Produktverteilung der acyclischen Thermolyseprodukte, insbesondere bei den Acetaten 48 ableitbar sein.



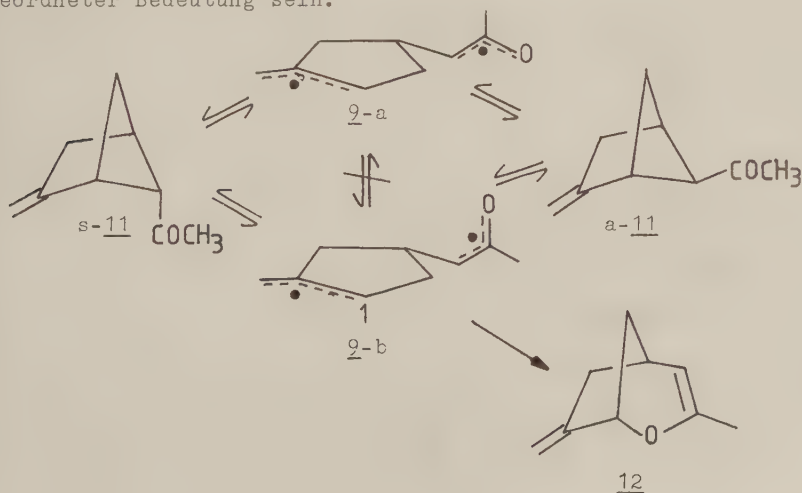
Ein Diradikal 9 sollte bei nachfolgendem Bruch der C4-C6-Bindung zu den geometrischen Isomeren von 10 führen.



Diradikale vom Typ 71 und 72, die durch den Bruch der C1-C6-Bindung in 8 entstehen würden, sollten nach Bruch der C4-C5-

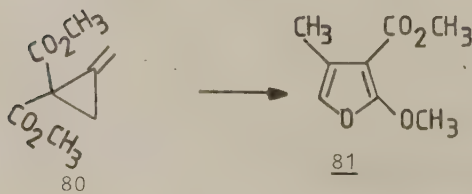
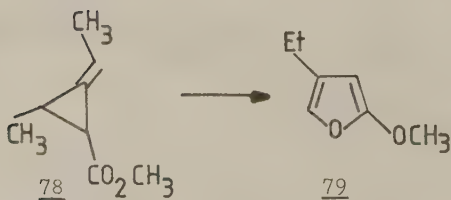
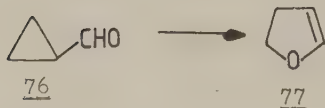
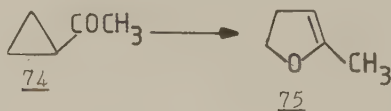
Bindung die Triene t-73 und c-73 ergeben, bei denen jetzt das Butadienstrukturelement durch R substituiert ist.

Bei der Thermolyse der Acetoxyverbindung 48 in statischer Gasphase wurden bei hohen Temperaturen und langen Thermolysezeiten vier nicht epimere Produkte beobachtet. Diese wurden bspw. nach einer Thermolyse von a-48 bei 228.3°C nach 24 h, das entspricht lang erfolgter Gleichgewichtseinstellung, im Verhältnis von 76.4 : 9.5 : 9.4 : 4.7 gebildet. Die beiden erstgenannten Produkte wurden als c-45 bzw. t-45 identifiziert. Ganz offenbar ist auch im Falle des Acetates 48 ein Bruch der C1-C5-Bindung bei nachfolgender Bildung offenkettiger Verbindungen mindestens um einen Faktor 6 begünstigt. Ordnet man die beiden anderen Produkte den geometrischen Isomeren von 73 zu, so legt diese Betrachtung nahe, daß Diradikale von Typ 71 bzw. 72 als Zwischenstufe bei höheren Reaktionstemperaturen und langen Thermolysezeiten ebenfalls eine Rolle spielen könnten. Im Temperaturbereich der kinetischen Messungen sollte ein C1-C6-Bindungsbruch jedoch von recht untergeordneter Bedeutung sein.



Konkurrierende Generierung des Enolethers 12 aus den epimeren

Ketonen 11 lässt sich durch Bindungsbildung zwischen dem Sauerstoff und dem C1-Kohlenstoff im Diradikal 9 mit cisoider Anordnung der Acetonyleilstruktur verstehen. Für die Beteiligung des Sauerstoffs an Bindungsbildungen liegen eine Reihe von Analogiefällen vor, die insbesondere bei der Thermolyse von Cyclopropancarbonylverbindungen beobachtet wurden. So stehen die Verbindungen 74 und 76 mit den entsprechenden Dihydrofuranen 75 und 77 im Gleichgewicht. ^{14, 64)} Die Pyrolyse der Methylencyclopropanester 78 und 80 führte ebenfalls unter Beteiligung der Carbonylfunktion zu substituierten Furanen. ^{65, 66)} Treibende Kraft aller dieser Umlagerungen sollte die Verringerung der Ringspannung der entsprechenden Edukte sein. Bei den Verbindungen 79 und 81 ist jedoch der Gewinn an Aromatisierungsenergie in den Produkten von ausschlaggebender Bedeutung.



4.2. Kinetische Parameter

Die kinetischen Epimerisierungsparameter der in dieser Arbeit untersuchten 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane 8 lassen sich mit einem diradikalischen Prozeß vereinbaren. Die Häufigkeitsfaktoren für die Epimerisierungsteilreaktion $s\text{-}\underline{8} \rightarrow a\text{-}\underline{8}$ ($A = 10^{12.6} - 10^{14.0} \text{ s}^{-1}$) werden um ein bis zwei Zehnerpotenzen kleiner gefunden als der A-Faktor für die geometrische Isomerisierung von Dimethylcyclobutan ($A = 10^{14.8} \text{ s}^{-1}$), einem sicherlich diradikalisch verlaufenden Prozeß. ^{67, 68}) Die Abnahme des A-Faktors ist erklärbar mit starrerem Übergangszuständen für die Stereomutation der 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexansysteme 8, die aufgrund der geometrisch fixierten Allylgruppierung weniger Freiheitsgrade besitzen. Diese Aussage steht im Einklang mit dem Befund von Frey, der für die thermische Ringerweiterung von Vinylcyclobutan einen Wert von $A = 10^{13.9} \text{ s}^{-1}$ ermittelte. ⁶⁹) Vinylcyclobutan ist als Strukturelement in 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexan 8 enthalten.

Eine Zusammenstellung der A-Faktoren der Teilepimerisierungsreaktionen der unterschiedlich substituierten 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane 8 zeigt aber auch, daß diese von der Natur des jeweiligen Substituenten R in C5-Stellung entscheidend mitbeeinflusst werden. In der Reihenfolge



werden die Häufigkeitsfaktoren kleiner ($\lg A/\text{s}^{-1} = 14.5 > 14.1 > 14.0 > 13.9 > 13.7 > 13.1 > 12.6$). ^{12, 32}) Der Abnahme der A-Faktoren entspricht naturgemäß die Verringerung der Aktivierungsenthalpien. Unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von $\Delta S_{Tm}^\ddagger$ im Bereich von $T_m = 130^\circ - 205^\circ \text{ C}$ läßt sich aus dieser Zusammen-

stellung der Hinweis entnehmen, daß es innerhalb dieser Reihenfolge zu einem zunehmenden Verlust an Freiheitsgraden im Übergangszustand kommt. Eine wesentliche Ursache eines derartigen Substituenteneffektes kann in einem unterschiedlich stark ausgeprägten Resonanzeffekt des jeweiligen Substituenten R gesehen werden, der eine Rotation um die C5-R-Bindung infolge Wechselwirkung eines π oder n-Elektronenpaares in R mit dem benachbarten radikalischen Zentrum an C5 beeinflußt. Erwartungsgemäß weist der Acetyl-Substituent den größten Effekt auf.

Versuche, den primären C1-C5-Bindungsbruch in 8 zu einem Diradikal vom Typ 9 abzuschätzen, wurden bereits an anderer Stelle unternommen. ^{12, 22)} Sie bestätigen die energetische Erreichbarkeit eines diradikalischen Prozesses. Diese Abschätzung sollte auch für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen 11, 47 und 48 Gültigkeit besitzen. Einschränkend muß allerdings gesagt werden, daß aufgrund der noch kontroversen Ringspannung im Bicyclo[2.1.1]hexansystem diese Abschätzungen mit einem erheblichen Fehler behaftet sein können. Auf die Problematik des Ausmaßes der Ringspannung im Bicyclo[2.1.1]hexansystem wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

4.3. Syn-anti-Stabilitätsunterschiede

Vergleich der experimentellen Daten mit Resultaten aus Kraftfeldrechnungen (MM 2)

Aussagen über die Grundzustandsstabilitätsunterschiede der Epimere von 8 ergeben sich direkt aus den Reaktionsenthalpien der Epimerisierungen, die aus der Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Gleichgewichtskonstante abgeleitet werden können. Die Reaktionsenthalpien können als ein quantitatives Maß für die

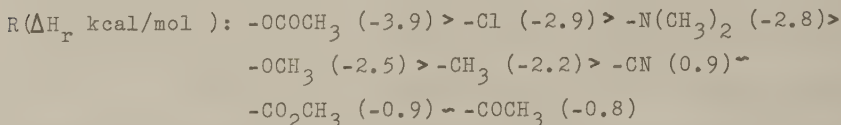
relativen sterischen Anforderungen der unterschiedlichen Substituenten R an C5 in diesem System angesehen werden. 12, 70)

Das Reaktionsgleichgewicht der syn-anti-Isomerisierung wurde in der vorliegenden Arbeit für den bicyclischen Ether 47 und die Acetoxy-Verbindung 48 von beiden Epimeren ausgehend experimentell gemessen. Für das entsprechende Methyl-Keton 11 war dieses Gleichgewicht jedoch nicht direkt zugänglich, da die beiden Epimeren s-11 und a-11 unterschiedlich schnell zu einem weiteren Produkt, dem bicyclischen Enolether 12, abreagieren. In diesem Falle wurden die Gleichgewichtskonstanten ($K = k_2/k_1$) aus den durch rechnerische Simulation erhaltenen, individuellen Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Wie erwartet, erwies sich in allen drei Fällen das anti-Epimer als das thermodynamisch instabilere. Die aus den Temperaturabhängigkeiten der Gleichgewichtskonstanten erhaltenen Reaktionsenthalpien ΔH_r sowie die diesen Differenzen entsprechenden Aktivierungsenthalpieunterschiede der Epimerisierungsteilreaktionen $\Delta\Delta H_{Tm}^\ddagger$ sind für die drei Substituenten für die Reaktion von a-8 nach s-8 in Tabelle 13 zusammengestellt.

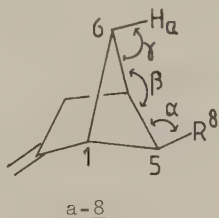
Tab. 13: Stabilitätsunterschiede der syn-anti-Epimere C5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane 8

R	Verb.	$\Delta H_r(a \rightarrow s)$ [kcal/mol]	$\Delta\Delta H_{Tm}^\ddagger$ [kcal/mol]	T_m [°C]
-COCH ₃	<u>11</u>	-0.8 ± 0.3	-0.8 ± 0.3	145
-OCH ₃	<u>47</u>	-2.5 ± 0.2	-2.5 ± 0.2	177
-OCOCH ₃	<u>48</u>	-3.9 ± 0.2	-3.9 ± 0.5	205

Unter Einbeziehung der bereits früher im System 8 untersuchten Substituenten ^{12, 32)} ergibt sich folgende Reihenfolge der Stabilitätsunterschiede C5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane 8:



Ein Hauptgrund für die jeweils höhere Grundzustandsenergie des anti-Epimeren sollten nicht-bindende Wechselwirkungen zwischen dem 6a-H und dem anti-C5-Substituenten in a-8 sein.



Hinweise auf derartige Wechselwirkungen ergaben sich bereits aus der Variation der chemischen Verschiebung des 6a-H in den zugehörigen ¹H-NMR-Spektren (vgl. Kap. 2.3., S.31). Eine abstoßende, nicht-bindende Wechselwirkung zwischen dem 6a-H und R sollte ein Aufweiten der Winkel α , β und γ verursachen und somit zu einer Erhöhung der Gesamtspannung des Systems 8 führen. Aus der Zusammenstellung der destabilisierenden Wirkung der einzelnen Substituenten wird ersichtlich, daß sie offenbar von der geometrischen und elektronischen Natur des jeweiligen Substituenten R abhängt. Die relativ geringen syn-anti-Stabilitätsunterschiede für die Acetyl-, Carbomethoxy- und Carbonitril-Gruppe in 8 gegenüber Methyl gehen sicherlich auf ihre lineare ($-\text{CN}$, sp^2 -Hybridisierung) bzw. planare ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{COCH}_3$, sp^2 -Hybridisierung)

Geometrie und auf ihre damit geringere räumliche Ausdehnung zurück. Der Chlorsubstituent sowie die Dimethylaminogruppe weisen im Vergleich zur Methylgruppe einen größeren Stabilitätsunterschied auf, der einerseits auf die Kugelgestalt des Chloratoms zurückzuführen sein sollte und andererseits einen größeren Raumbedarf der Dimethylaminogruppe indiziert. Sehr hohe Stabilitätsunterschiede weisen die Verbindungen mit Methoxy- und Acetoxysubstituenten auf. In diesen Fällen ist jeweils ein Sauerstoffatom direkt an den C5-Kohlenstoff in 8 gebunden. Aufgrund der gegenüber einer C-C kürzeren C-O-Bindung sind die nicht-bindenden Elektronenpaare des Sauerstoffs dem 6a-H näher und könnten somit möglicherweise eine stärkere Abstoßung bewirken, die zu einer größeren Destabilisierung führen würde.

Im folgenden soll gezeigt werden, inwieweit die experimentell ermittelten syn-anti-Stabilitätsunterschiede der Epimerenpaare 8 sowie die oben postulierten Winkelaufweitungen durch Kraftfeldrechnungen nach MM 2-Methode von Allinger ⁷¹⁾ wiedergegeben werden. Zusätzlich sollten Aussagen über die Gesamtspannung im 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexansystem 8 erhalten werden.

Da experimentelle Werte für das Bicyclo [2.1.1] hexansystem 21 unseres Wissens bisher nicht vorliegen, beruhen in der Literatur angegebene Werte für die Bildungsenthalpie und die Spannungen von Bicyclo [2.1.1] hexanen nur auf Abschätzungen, frühen Kraftfeld- und quantenmechanischen Rechnungen.

Srinivasan ⁷²⁾ verglich die von ihm bestimmte Aktivierungsenergie ($E_a = 55$ kcal/mol) der Fragmentierung von Bicyclo [2.1.1] hexan (21) zu 1,5-Hexadien (20) mit der von Cyclobutan ($E_a \approx 62$ kcal/mol).

Die sich ergebene Differenz von 7 kcal/mol führte er auf die zusätzliche Ringspannung in 21 zurück. Unter Berücksichtigung der wohlbekannten Spannung in Cyclobutan ⁷³⁾ erhielt er einen Spannungswert von SE (21) = 33 - 34 kcal/mol.

Unter Annahme eines diradikalischen Mechanismus für die Ring-spaltung von 21 schätzte Benson ⁷⁴⁾ einen Wert von SE (21) = 38.6 kcal/mol ab.

Aus molekularmechanischen Rechnungen von Allinger ⁷⁵⁾ (ΔH_f^O (21) = 19.25 kcal/mol; MM 1 ^{75a)}) und Schleyer ⁷⁶⁾ (ΔH_f^O (21) = 16.37 kcal/mol, Engler-Andose-Schleyer-Kraftfeld ^{76a)}; 18.33 kcal/mol, MM 1 ^{76b)}) ergaben sich für 21 Spannungsenergie-werte von SE (21) = 44.32 ^{75a)}, 41.2 ^{76a)} und 41.1 ^{76b)} kcal/mol. Wiberg ⁷⁷⁾ erhielt auf Grundlage seiner ab-initio Rechnungen mit ausgedehnten Basissätzen (6-31G⁺/4-31G) ΔH_f^O (21) = 15.3 kcal/mol und leitete unter Verwendung von Franklingruppenequivalenten ⁷⁸⁾ für das ungespannte System einen Wert von SE (21) = 37.3 kcal/mol ab.

Nach MINDO/3 wurde für 21 ein wesentlich positiverer Wert be-rechnet: ΔH_f^O = 37.3 kcal/mol. ⁷⁹⁾ Für das zugehörige Alken 83 ergab sich nach dieser Methode ein ΔH_f^O (83) = 73.54 kcal/mol (MINDO/3).

Wie die Zusammenstellung der bisher berechneten Werte zeigt, streuen die Bildungswärmen von 21 unter Vernachlässigung des MINDO/3-Wertes um wenigstens ± 2 kcal/mol, die abgeleiteten Spannungsenergien um ca. ± 3.5 kcal/mol. Von uns mit dem neueren MM 2-Kraftfeld von Allinger ⁷¹⁾ berechnete Bildungsenthalpien und Spannungsenergien des Bicyclohexans 21, des zugehörigen Alkens 83 und des 2-Methylen-substituierten Bicyclus 82 sind

in Tabelle 14 wiedergegeben.

Tab. 14: Kraftfeldrechnungen (MM 2) von Bicyclo[2.1.1]hexane

Verb.	ΔH_f° [kcal/mol]	SE ^a [kcal/mol]
 <u>21</u>	13.55	43.07
 <u>82</u>	37.09	44.70
 <u>83</u>	48.55	48.47

a) Gesamtspannungsenergien nach Allinger

Der sich aus den jetzt berechneten Daten für die Spannungsdifferenz von 21 und 83 ergebene Wert von 5.4 kcal/mol stimmt recht gut mit der frühen Abschätzung von Benson ⁷⁴⁾ überein, der in Analogie zum Norbornansystem eine Spannungsdifferenz von 6 kcal/mol annahm. Unsere Rechnungen zeigen, daß die Spannungszunahme bei Einführung nur eines sp²-Zentrums in die Ethanobrücke von 21 wie in 82 nicht dem arithmetischen Mittel (2.7 kcal/mol) entspricht, sondern einen etwas geringeren Effekt (1.6 kcal/mol) ausübt.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Kraftfeldrechnungen unterschiedlicher, C5-substituierter 2-Methylenbicyclo-[2.1.1]hexane 8 zusammengestellt.

Tab. 15: Kraftfeldrechnungen (MM 2) C5-substituierten 2-Methylen-bicyclo[2.1.1]hexane 8

R	Verb.	ΔH_f^0 [kcal/mol]	SE [kcal/mol]
-CH ₃	s- <u>84</u>	29.68	45.14
	a- <u>84</u>	30.37	45.83
-CO ₂ CH ₃	s- <u>19</u>	-52.97	45.90
	a- <u>19</u>	-52.33	46.54
-OCOCH ₃	s- <u>48</u>	-58.44	44.88
	a- <u>48</u>	-58.06	45.26
-OCH ₃	s- <u>47</u>	-2.38	46.43
	a- <u>47</u>	-1.95	46.86
-COCH ₃	s- <u>11</u>	-4.18	43.32
	a- <u>11</u>	-3.50	44.00
-Cl ^a	s- <u>85</u>	30.47	45.14
	a- <u>85</u>	30.42	45.09

a) Torsionsenergie für $\theta(C_{sp2})-(C_{sp3})-(C_{sp3})-Cl \cong$
 $\theta(C_{sp3})-(C_{sp3})-(C_{sp3})-Cl$

Mit Hilfe der für Verbindung s-84 nach MM 2 berechneten Spannungsenergie kann eine grobe Abschätzung für den Energiebedarf des primären Bruchs der C1-C5-Bindung in s-84 unternommen werden.

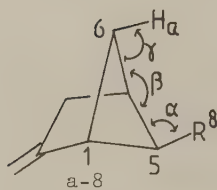


kcal/mol

79.0	DH° für eine tetra-Alkyl-substituierte C-C-Bindung ⁸⁰⁾
-12.5	Allylresonanz ⁸¹⁾
-45.1	SE (MM 2) von s- <u>84</u>
<u>6.8</u>	Ringspannung in Cyclopenten ^{73a)}
28.2	

Der so abgeschätzte Wert für den C1-C5-Bindungsbruch liegt erheblich unter dem von Upadek ¹²⁾ experimentell ermittelten Wert ($\Delta H_{Tm}(s-84) = 40.7$ kcal/mol) und unterstreicht nochmals die energetische Erreichbarkeit diradikalischer Prozesse.

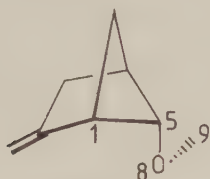
Aus den nach MM 2 berechneten Geometrien der stabilsten Konformation der jeweiligen Isomere 8 ergeben sich zusätzliche Informationen. Ausgewählte Bindungswinkel sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß bei den anti-Isomeren der zentrale C-C-C-Winkel gegenüber den syn-Epimeren geringfügig aufgeweitet (im Mittel 1.6°) berechnet wird. Geringe Winkelaufweitungen werden auch für den Winkel γ bei den anti-Isomeren gefunden. Jedoch sind die sich aus den Rechnungen ergebenden Effekte für die individuellen Winkel nicht sehr ausgeprägt, da sie sich bei der Energieminimierung auf mehrere Winkel und auch Bindungslängen verteilen.



Tab. 16: Ausgewählte Bindungswinkel C5-substituierter 2-Methylen-bicyclo[2.1.1]hexane 8 (nach MM 2-Rechnungen)

R	Verb.	β	α		γ
		5-1-6	1-5-(5a-H)	1-5-8	1-6-(6a-H)
		[°]	[°]	[°]	[°]
-	<u>21</u>	84.06	114.77		114.78
-	<u>83</u>	85.07	114.89		114.89
-H	<u>82</u>	84.89	115.15		115.16
-CH ₃	s- <u>84</u>	85.41	113.59		115.04
	a- <u>84</u>	87.51		118.50	115.77
-CO ₂ CH ₃	s- <u>19</u>	85.88	115.31		114.86
	a- <u>19</u>	87.05		118.67	114.79
-OCOCH ₃	s- <u>48</u>	85.34	118.79		114.72
	a-48	86.72		114.26	115.06
-OCH ₃	s- <u>47</u>	85.03	115.37		114.82
	a- <u>47</u>	86.45		114.61	118.50
-COCH ₃	s- <u>11</u>	85.45	114.08		114.89
	a-11	86.19		117.63	115.38
-Cl	s- <u>85</u>	84.51	115.68		115.02
	a-85	87.46		115.90	115.60

Die jeweils günstige konformative Anordnung der Substituenten R an C5 in 8 ergibt sich aus den unten angeführten, berechneten Diederwinkeln. (Das Vorzeichen des Diederwinkels ist nach MM 2 definiert: Der Diederwinkel A-B-C-D ist negativ, wenn A nach D gegen den Uhrzeigersinn überführt werden kann. Blickrichtung ist die Bindung B-C.)



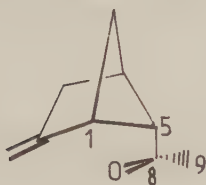
s-47

(1-5-8-9): 168.5°



a-47

(1-5-8-9): 83.0°



s-11

(1-5-8-9): 159.0°



a-11

(1-5-8-9): -160.1°



s-48

(1-5-8-9): -67.5°

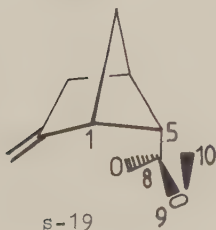
(5-8-9-10): -5.5°



a-48

(1-5-8-9): 87.6°

(5-8-9-10): 5.3°



s-19

(1-5-8-9): -65.0°

(5-8-9-10): 0.4°



a-19

(1-5-8-9): 80.6°

(5-8-9-10): 4.3°

Rotiert man die Substituenten R in 8 um 180° um die C5-C8-Bindungsachse und minimisiert die Energie erneut, so ergeben sich die gleichen Bildungswärmen und Spannungsenergien. Bezüglich 6a-H findet man recht genau spiegelbildlich gleiche Anordnungen der Substituenten R. D.h., der exo-Methylensubstituent weist nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Konformation der Substituenten an C5 in 8 auf. Wie erwartet, resultiert für den Substituenten R in a-11 und a-19 eine quasi bisektierte Konformation bezüglich 6a-H; vergleichbare Konformationen werden auch für a-47 und a-48 erhalten.

In der folgenden Tabelle werden die experimentell ermittelten syn-anti-Stabilitätsunterschiede den nach MM 2 erhaltenen Werten gegenübergestellt.

Tab. 17: Vergleich der aus Kraftfeldrechnungen (MM 2) ermittelten syn-anti-Stabilitätsunterschiede mit den experimentellen Befunden

R	Verb.	MM 2 [kcal/mol]	ΔH_r [kcal/mol]	Lit. d. exp. Daten
-CH ₃	<u>84</u>	- 0.7	-(2.2 $\pm$ 0.03)	12)
-CO ₂ CH ₃	<u>19</u>	- 0.6	-(0.8 $\pm$ 0.03)	12)
-COCH ₃	<u>11</u>	- 0.7	-(0.8 $\pm$ 0.30)	diese Arbeit
-OCH ₃	<u>47</u>	- 0.4	-(2.6 $\pm$ 0.20)	diese Arbeit
-OCOCH ₃	<u>48</u>	- 0.4	-(3.9 $\pm$ 0.20)	diese Arbeit
-Cl	<u>85</u>	+ 0.1	-(2.9 $\pm$ 0.30)	12)

Während die Kraftfeldrechnungen in allen Fällen die syn-Epimere ebenfalls als die stabileren voraussagen, ist die quantitative

Übereinstimmung mit den experimentellen Daten weniger zufriedenstellend. Letzteres gilt insbesondere für die Fälle $R = -OCH_3$, $-OCOCH_3$ und $-Cl$. Gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Stabilitätsdifferenzen wird für die Acetyl- und Carbomethoxy-substituierten Verbindungen gefunden, möglicherweise zufällig. Die nach MM 2 erhaltenen Stabilitätsdifferenzen sollten in quantitativer Hinsicht nicht überbewertet werden, da derartig subtile Energieunterschiede sicherlich in der Fehlerbreite der Rechenmethode liegen. Wie die vorausgehende Diskussion zeigt, ist zur Beurteilung der MM 2-Ergebnisse für das Bicyclo[2.1.1]-hexansystem und seiner Derivate 8 ein experimenteller Wert für die Bildungsenthalpie von zunächst 21, 82 und 83 außerordentlich wünschenswert.

4.4. Radikalstabilisierungsenergien (RSE)

4.4.1. Allgemein

Ziel der Untersuchung der thermischen syn-anti-Epimerisierung im System 8 war es, quantitative Aussagen über die Größe der Effekte zu erhalten, die der jeweilige Substituent R ($= -COCH_3$, $-OCH_3$ und $-OCOCH_3$) auf ein radikalisches Zentrum in α -Stellung ausübt. Zur quantitativen Beschreibung derartiger Effekte sind in der Literatur ¹⁰⁾ unterschiedliche Verfahren gebräuchlich, die jeweils auf dem Vergleich von Bindungsdissoziationsenergien von substituierter Verbindung und unsubstituierter Referenz beruhen, denen aber nicht die gleichen Referenzsysteme zugrunde liegen. Eine kurze Darstellung zur Problematik von Radikalstabilisierungsenergien ist u.a. bei Upadek ¹²⁾ zu finden. Unter dem speziellen Aspekt der Allylresonanzenergie diskutierte Sustmann ^{10f)} die unterschiedlichen Definitionen, insbesondere bezüglich der Allyl-

rotationsbarriere. Kürzlich zeigte Schmidt ⁸²⁾ anhand eines thermodynamischen Kreisprozesses die Wechselbeziehung zwischen unterschiedlich definierten Allylresonanzenergien auf.

Da die experimentelle Bestimmung von Bindungsdissoziationsenergien und damit auch von RSE-Werten vielfach nicht auf einfachem Weg erfolgen kann, wurden zur Ermittlung der stabilisierenden Wirkung von Substituenten auf ein benachbartes Zentrum am C-Atom oftmals auch die Pyrolysen kleiner Ringverbindungen genutzt. Hier ergeben sich RSE-Werte nach der von Hansen und Schmidt ^{10e)} aufgestellten Definition zu:

$$RSE_{298}^o \equiv \Delta H_{298}^{\ddagger} = \Delta H_{298}^{\ddagger}(\text{unsubst.}) - \Delta H_{298}^{\ddagger}(\text{subst.})$$

In der Praxis sind zwei Näherungen gebräuchlich:

a) $\Delta H_{298}^{\ddagger}$ wird durch $\Delta H_{Tm}^{\ddagger}$ ersetzt ⁸³⁾

und

b) $\Delta H_{298}^{\ddagger}$ wird durch ΔE_a ersetzt. ⁸⁴⁾

Voraussetzungen für die Gültigkeit dieser Beziehung und der aus ihr abgeleiteten Näherungsformeln sind, daß die untersuchten Reaktionen mechanistisch eindeutig, in unserem Fall diradikalisch, verlaufen und daß der Übergangszustand weitgehend Radikalcharakter hat. Letzteres impliziert, daß die volle Radikalstabilisierung, die in der Zwischenstufe vorliegt, auch bereits größtenteils in dem zu ihr führenden Übergangszustand reflektiert wird. Da in unserem System 8 ein diradikalischer Verlauf der syn-anti-Epimerisierung offenbar gewährleistet ist, können RSE-Werte aus den gemessenen Aktivierungsparametern abgeleitet werden, wenn man annimmt, daß die jeweiligen Substituenten R nahezu keinen oder in etwa den gleichen Effekt auf die Grundzustände der syn-Epimere ausüben. s. 85)

Diese Voraussetzungen sollten in unserem System eher Gültigkeit für die syn-Isomere haben, da hier sterische Faktoren im Gegensatz zu den entsprechenden anti-Epimeren nur eine geringe Rolle spielen sollten. Die gefundenen Differenzen der Aktivierungsenergien für die syn-anti-Teilreaktionen sollten dann die unterschiedlichen Stabilisierungen der Radikale durch den Substituenten R wiedergeben.

Unter den oben genannten Annahmen haben wir die RSE-Werte der Substituenten $R = -COCH_3$ (11), $-OCH_3$ (47) und $-OCOCH_3$ (48) für die Teilepimerisierungsreaktionen von s-8 nach a-8 ermittelt. Da aufgrund der ungünstigen syn-anti-Gleichgewichtslage der Epimerisierungen von 47 und 48 die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Annäherung an das syn-anti-Gleichgewicht vom jeweiligen syn-Epimer ausgehend einen vergleichsweise größeren Fehler aufwiesen als die vom anti-Isomer, wurden die RSE-Werte jeweils aus den Aktivierungsenthalpien ermittelt, die sich aus der Thermolyse der anti-Isomere und den recht genau bestimmten Gleichgewichtskonstanten K ergaben.

In unserem Fall war die zur Ableitung der RSE zugrunde gelegte Vergleichsverbindung 5-Methyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (84). Da aber viele RSE-Werte relativ zum unsubstituierten Stammsystem, d.h. relativ zu $R = H$, angegeben werden, ist es sinnvoll, den zusätzlichen Einfluß einer Methylgruppe im System 8 abzuschätzen und ebenfalls um diesen Einfluß korrigierte RSE-Werte anzugeben.

Aus der Differenz des Mittelwertes (62.83 ± 0.35 kcal/mol) für die bekannten Aktivierungsenergien des Cyclobutanzerfalls (62.8^{86}), 62.5^{87} , 61.7^{88} , 63.2^{89}), unter Auslassung des

Wertes $65.5^{90)}$ kcal/mol) und dem Mittelwert (61.6 ± 0.4 kcal/mol) für den Zerfall von Methyl- ($61.2^{91)}$ kcal/mol), Ethyl- ($62.0^{92)}$ kcal/mol) und n-Propylcyclobutan ($61.6^{93)}$ kcal/mol) läßt sich für den zusätzlichen Einfluß des Alkylsubstituenten ein Wert von 1.2 ± 0.5 kcal/mol abschätzen. Allerdings ist ein so erhaltener Wert nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragbar. So wird das Allylradikal offenbar um ca. 3 kcal/mol durch Methyl stabilisiert. $^{94, 95)}$ Aus VLPP-Pyrolysen von unterschiedlich methylierten Alkylcyaniden wird für die Methyl und Wasserstoffverbindung auf gleiche Substituenteneffekte der Cyanogruppe geschlossen. $^{96)}$ Im Bicyclo[2.2.0]hexansystem wird eine Grundzustandsstabilisierung durch Methylsubstitution gefunden. $^{97, 98)}$

4.4.2. α -Acetyl-Radikalstabilisierungsenergie

Für die Teilepimerisierungsreaktion von syn-5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-11) zum anti-Isomer a-11 wurde die Aktivierungsenergie mit $\Delta H_{298}^{\ddagger} = 32.42 \pm 0.30$ kcal/mol bestimmt. Bei Vergleich mit der Aktivierungsenthalpie der Methyl-substituierten Verbindung s-84 ($\Delta H_{298}^{\ddagger} = 41.02 \pm 0.20$ kcal/mol) $^{12)}$ ergibt sich für die Radikalstabilisierungsenergie gegenüber Methyl ein Wert von:

$$RSE (-COCH_3/-CH_3) = 8.60 \pm 0.36 \text{ kcal/mol.}$$

Mit den in Kap. 4.4.1. gemachten Annahmen läßt sich hieraus ein RSE-Wert gegenüber Wasserstoff von:

$$RSE (-COCH_3/-H) = 10.1 \pm 1.1 \text{ kcal/mol}$$

abschätzen.

In Tabelle 18 sind die bisher in der Literatur bekannten, an unterschiedlichen Systemen erhaltenen Werte für die Acetyl-Radikalstabilisierungsenergie zusammengestellt.

Tab. 18: α -Radikalstabilisierungsenergien der Acetylgruppe aus unterschiedlichen Systemen

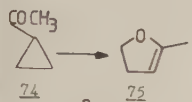
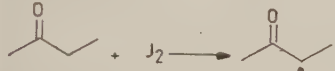
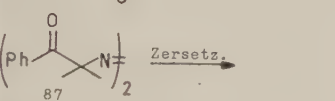
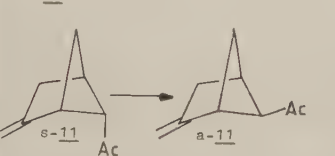
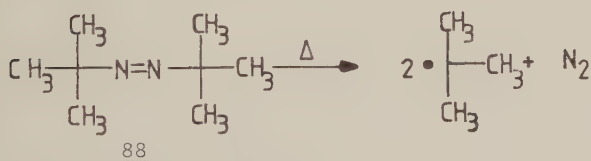
Reaktion	RSE (-COCH ₃ /-CH ₃) [kcal/mol]	RSE (-COCH ₃ /-H) [kcal/mol]	Lit.
 74 → 75	7.2	-	14
 86	7.7 7.5	9 8	16 9
		~ 0	17
		0.8	18
		2.7	19
		~ 0	19
		~ 2	19
 87	6.1	8.6	20
 6-11 → a-11	8.6±0.4	10.1±1.1	diese Arbeit

Tabelle 18 veranschaulicht sehr deutlich, daß aus den diversen Versuchen zur Bestimmung der Acetonyl-Radikalstabilisierungsenergie erheblich diskrepante RSE-Werte (0 - 11 kcal/mol) resultieren. So lieferten die Untersuchungen der thermischen Reaktionen kleiner Ringverbindungen RSE-Werte von ca. 7 - 9 kcal/mol.^{9, 14, 16)} Das Halogenabstraktionsverfahren ergab Werte um ca. 0 kcal/mol.^{17, 18, 19)} Gestützt werden die Ergebnisse des Halogenabstraktionsverfahrens durch die Untersuchung der Fragmentierungen von Isopropenylether und Hexan-2,5-dion unter Verwendung der "very-low-pressure-pyrolysis" (VLPP)-Technik.¹⁹⁾ So wurde aus den Daten der Fragmentierung des Enolethers zu Methylradikalen und letztlich Ketten keine Stabilisierungsenergie errechnet. Die Fragmentierung des Diketons ergab lediglich einen Stabilisierungswert von ca. 2 kcal/mol. Benson und Mitarbeiter zogen aus diesen Ergebnissen den Schluß, daß die Acetonylgruppe keine bzw. eine sehr kleine Stabilisierung aufweist und daß bei den frühen Pyrolysen Carbonyl-substituierter Cyclobutane offenbar konzertiert verlaufende Komponenten beteiligt sein müssen.

Die Aussagekraft der nach der VLPP-Technik ermittelten Werte erfährt jedoch dadurch eine Einschränkung, daß sie nur unter Annahme eines theoretischen Übergangszustandsmodells errechnet werden können. Bei dem Halogenabstraktionsverfahren ist weiterhin zu bedenken, daß man es mit Radikalkettenreaktionen zu tun hat, die nur mit sehr komplexen Schemata beschrieben werden können und daß zu ihrer Lösung die Aktivierungsenergie gewisser reversibler Schritte vorausgesetzt werden muß.

Der von uns ermittelte RSE-Wert $(-\text{COCH}_3/-\text{CH}_3) = 8.6 \text{ kcal/mol}$, der sicherlich aus einer Reaktion bestimmt wurde, bei der konzertierte Anteile keine Rolle spielen, liegt den Ergebnissen der frühen Kleinringpyrolysen wesentlich näher als denen der VLPP-Technik.

Eine weitere Stütze für die experimentellen Befunde, daß die Acetylgruppe einen RSE-Wert aufweist, der erheblich von 0 kcal/mol verschieden ist, läßt sich aus der thermischen Fragmentierung eines speziell substituierten Diazens ableiten. Für die Zersetzung des Diazens 87 wurde eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H_{Tm} = 30.0 \pm 1.2$ kcal/mol ermittelt. ^{20a)} Im Vergleich mit den Daten ^{20b)} für den Zerfall des tertiär-Butyl-substituierten Diazens 88, der eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H_{Tm} = 42.2 \pm 0.3$ kcal/mol aufwies, läßt sich ein RSE-Wert von ca. 6 kcal/mol errechnen.



Die Aussagekraft dieses Ergebnisses ist allerdings abgeschwächt, da der zusätzliche Einfluß der Phenylgruppe nicht ganz sicher ist. Elektronenspinresonanzergebnisse deuten daraufhin, daß eine zusätzliche Delokalisierung von Spindichte in den Phenylrest von 87 offenbar von untergeordneter Bedeutung ist. ⁹⁹⁾

Aus dynamischen ESR-Studien von 2-Alkanoyl-Radikalen ¹⁰⁰⁾ wurde eine Rotationsbarriere von ca. 9 kcal/mol um die $\dot{\text{C}}-\text{CO}$ -Bindung abgeleitet. Diese Ergebnisse stehen ebenfalls im Einklang mit der Existenz einer erheblichen Stabilisierung durch die Acetylgruppe auf ein radikalisches Zentrum.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der von uns gefundene Wert $[RSE(-COCH_3/-CH_3) = 8.6 \text{ kcal/mol}]$ recht gut mit diesen Ergebnissen und denen der anderen Kleinringpyrolysen übereinstimmt. Unser Wert liegt damit deutlich höher als die von Benson und Mitarbeiter auf Grund ihrer Resultate favorisierten Werte.

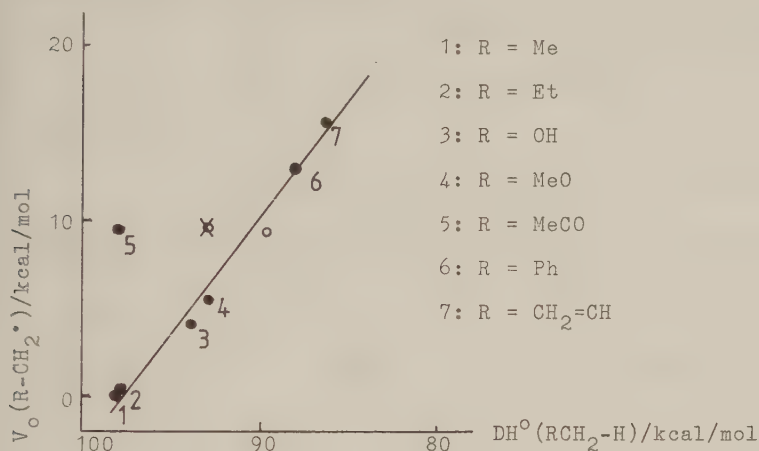
In einer kürzlich publizierten Veröffentlichung weisen Nonhebel und Walton ebenfalls auf die Diskrepanz zwischen den von Benson ermittelten Werten und denen anderer Untersuchungen hin.¹⁰¹⁾ Aufgrund von Überlegungen, daß die Rotationsbarrieren in freien Radikalen des Typs $\cdot CH-R$ durch die gleichen Faktoren (Elektro-nendelokalisierung, induktive-hyperkonjugative Effekte) beein-flußt werden sollten, die auch bei Bindungsdissoziationsenergien von C-H-Bindungen eine dominierende Rolle spielen sollten, stellt diese Autoren bislang bekannte Daten in einer Tabelle zusammen.

Tab. 101) 19: Rotationsbarrieren in $R-\dot{C}H_2$ -Radikalen und RCH_2-H Bindungsdissoziationsenergien

RCH_2-H	$V_0(R-\dot{C}H_2)/\text{kcal/mol}$	$DH^0(RCH_2-H)/\text{kcal/mol}$
$MeCH_2-H$	0.0	98.2 ± 1
$EtCH_2-H$	0.42	97.9 ± 1
$HOCH_2-H$	4.0	94 ± 2
$MeOCH_2-H$	5.3	93 ± 1
$MeCOCH_2-H$	9.4	98
$PhCH_2-H$	13	88.0 ± 1
$CH_2=CHCH_2-H$	15.7	86.3 ± 1.5

Unter Vernachlässigung der Ergebnisse der Acetylmethylverbindung wurde eine gute lineare Korrelation ($R = 0.993$) zwischen den beiden Datensätzen erhalten, die durch die Gleichung $DH^0(RCH_2-H), \text{ kcal/mol} = (97.7 \pm 0.7) (0.75 \pm 0.04)V_0$ beschrieben werden

kann. ¹⁰¹⁾ Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse zeigt sehr deutlich, wie sehr die Acetyl-substituierte Verbindung von dem allgemeinen Trend abweicht.



Als Bindungsdissoziationswert für die C-H-Bindung in Aceton wurde der Wert von Benson und Mitarbeitern zugrunde gelegt. ¹⁷⁾ Auch in der neuesten, kritischen Zusammenstellung von Bindungsdissoziationsenergien ist dieser Wert angegeben. ¹⁰²⁾ Wie oben erwähnt, resultiert hieraus bei Vergleich mit der Dissoziationsenergie von Propan (DH^o = 97.9 kcal/mol ¹⁰²⁾) ein RSE-Wert von 0 kcal/mol für das Acetonylradikal. "Korrektur" des DH^o-Wertes für die Carbonyl-substituierte C-H-Bindung um die von uns gefundene Resonanzstabilisierungsenergie des Acetonylradikals (RSE(-COCH₃/-H) = 10.1 ± 1.1 kcal/mol) liefert einen Wert, der sich wesentlich besser mit den anderen Daten korrelieren läßt. Im Diagramm ist der so "korrigierte" Wert durch das Zeichen o gekennzeichnet. Unberücksichtigt blieb hierbei ein möglicher Stabilisierungsunterschied zwischen einem Alkyl-substituierten Acetonylradikal und dem Acetonylradikal selbst. Unsicherheiten bei der Abschätzung des Methyleinflusses in 8 sollten ebenfalls nicht außeracht gelassen werden. Aus frühen Untersuchungen ¹⁰³⁾ der Wasserstoffabstraktion

von Aceton durch NF_2 -Radikale wurde eine Dissoziationsenergie von $\text{DH}^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{-H}) = 93 \text{ kcal/mol}$ bestimmt. Auch dieser Wert (im Diagramm: $\times$) folgt der einfachen, empirischen Korrelation von Nonhebel und Walton erheblich besser.

4.4.3. α -Methoxy-Radikalstabilisierungsenergie

Aus dem Vergleich der Aktivierungsenthalpie ($\Delta\text{H}_{298}^\ddagger = 39.12 \pm 0.20 \text{ kcal/mol}$) für die Teilepimerisierung des Methoxy-substituierten Bicyclus 47 von s-47 nach a-47 mit der entsprechenden Reaktion der Methyl-substituierten Verbindung 84 ($\Delta\text{H}_{298}^\ddagger = 41.02 \pm 0.20 \text{ kcal/mol}$ ¹²⁾) läßt sich eine Stabilisierung von

$$\text{RSE} (-\text{OCH}_3/-\text{CH}_3) = 1.90 \pm 0.35 \text{ kcal/mol}$$

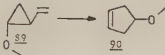
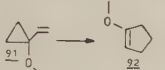
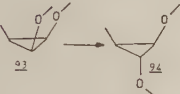
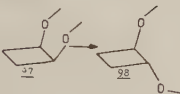
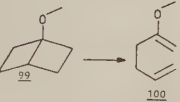
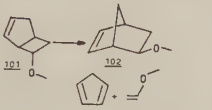
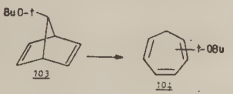
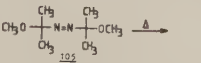
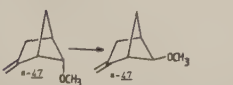
ableiten. Gegenüber der Methyl-substituierten Verbindung 84 ist die Reaktion geringfügig beschleunigt (Faktor 3.8 bei $T = 172.9^\circ \text{ C}$). Unter Einbeziehung der in Kap. 4.4.1. beschriebenen Annahmen über die stabilisierende Wirkung einer Methylgruppe in diesem System läßt sich eine Stabilisierung von:

$$\text{RSE} (-\text{OCH}_3/-\text{H}) = 3.4 \pm 1.1 \text{ kcal/mol}$$

errechnen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind bislang recht unterschiedliche RSE-Werte für die Methoxygruppe oder verwandter Alkoxygruppierungen, wie Ethoxy oder t-Butoxy, publiziert worden. Eine Zusammenstellung der untersuchten Systeme gibt Tabelle 19 wieder. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß eine Vielzahl von Untersuchungen an substituierten Cyclopropan- bzw. Cyclobutanderivaten unternommen wurde. Auffällig ist hier, daß thermische Umlagerungen

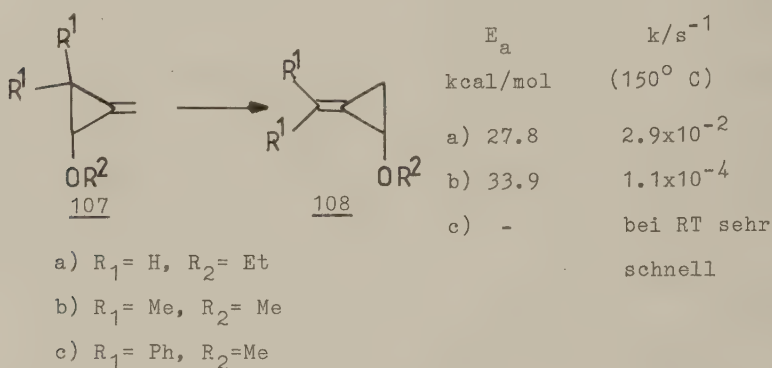
Tab. 19: α -Radikalsbilisierungsenergien der Methoxygruppe in unterschiedlichen Systemen

Reaktion	RSE(-OCH ₃ / -CH ₃) [kcal/mol]	RSE(-OCH ₃ / -H) [kcal/mol]	Lit.
		11	24
		5	24
	4.8	7.5 (D)	27
	3.0	4.2 (D)	28
		13.8 (D)	28
	2.4		28
		0	23
		3.3	26
		15	104
	0.6 $\pm$ 0.9	3.0 $\pm$ 1	105
	1.5 - 2.0		106
	1.9 $\pm$ 0.3	3.4 $\pm$ 1.1	diese Arbeit

der substituierten Cyclopropane oftmals relativ hohe Stabilisierungswerte ergaben, die Untersuchungen bei Beteiligung einer Vierringkomponente lieferten hingegen vergleichsweise kleinere Werte.

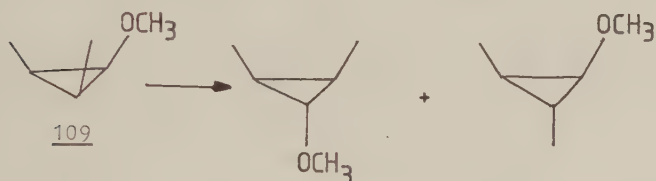
Bei der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung des Ethers 89 wurde eine Absenkung der Aktivierungsenergie im Vergleich zur Reaktion der unsubstituierten Verbindung von 11 kcal/mol beobachtet. ²⁴⁾ Befindet sich der Vinyl- und Methoxysubstituent am gleichen C-Atom, so ergibt sich nur eine Energieabsenkung von 5 kcal/mol. ²⁴⁾

Ebenfalls sehr hohe Stabilisierungswerte lieferte die Untersuchung an den Methylencyclopropanen 95. ²⁸⁾



Die Autoren ²⁸⁾ stellten für die Umlagerungen von 107 nach 108 eine Beschleunigung in der Reihe ($R = Ph > H > Me$) fest. Dies ließe sich eventuell mit der Beteiligung polarer Beiträge am jeweiligen Übergangszustand deuten.

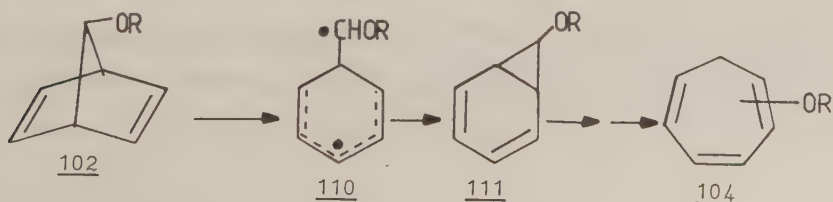
Die Untersuchung der geometrischen Isomerisierung des zweifach Methoxy-substituierten Cyclopropanethers 93 ergab bei Vergleich mit der cis-trans-Isomerisierung von cis-1,2-Dideuterocyclopropan (107) eine Absenkung der Aktivierungsenergie um ca. 15 kcal/mol. (27) Die relative Geschwindigkeit dieser Isomerisierung war 100x schneller als die der geometrischen Isomerisierung des einfach Methoxy-substituierten Ethers 109. (27)



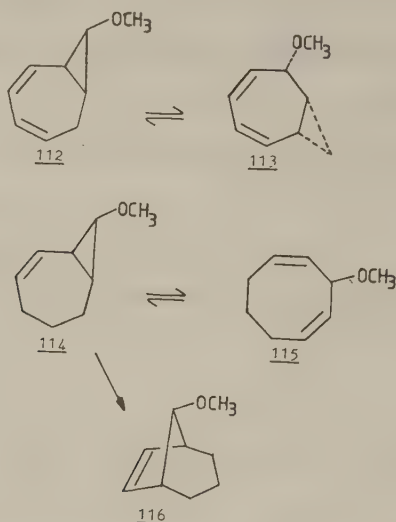
Die Autoren (27) zogen hieraus den Schluß, daß im Diether 93 bevorzugt die C1-C2-Bindung bei der geometrischen Isomerisierung gebrochen wird.

7-t-Butoxybicyclo[2.2.1]heptadien (103) lagert nahezu quantitativ zu den isomeren Cycloheptatrienen 104 um. (104)

Im Vergleich zur Umlagerung der unsubstituierten Verbindung lagert 103 etwa 10^6 x schneller um, die Aktivierungsenergie liegt um 15 kcal/mol tiefer als die der unsubstituierten Verbindung. Aufgrund der Beobachtung, daß die Isomerisierung von 103 nicht signifikant durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflußt wird, bevorzugen die Autoren einen Reaktionsweg über die diradikalische Zwischenstufe 110, die anschließend zum Norcaradien 111 recyclisiert, das dann nachfolgend ringöffnet und durch Wasserstoffverschiebung zu den Siebenringprodukten 104 führt.



Untersuchungen ¹⁰⁸⁾ an den bicyclischen Systemen 112 und 114 zeigen folgendes Bild:

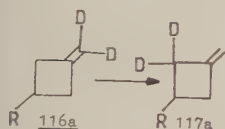


In den Gleichgewichtsreaktionen (112 $\rightleftharpoons$ 113; 114 $\rightleftharpoons$ 115) ist nur ein geringer Einfluß der Methoxygruppe auf die Stabilität des Cyclopropanrings zu erkennen. Umlagerungen, die unter Bruch der gegenüberliegenden Cyclopropanbindung verlaufen, im Falle von 112 die Butadienylcyclopropanumlagerung zu 113 und im Falle von 114 die homo- [1,5] -H-Verschiebung zu 115, werden nur mäßig beschleunigt. Die Reaktionsbereitschaft benachbarter Cyclopropanbindungen wird durch die Methoxygruppe jedoch auch hier stark erhöht gefunden. So erfordert die Umlagerung von 114 nach 116 etwa die gleiche Aktivierungsenergie ($E_a = 40.2$ kcal/mol) wie die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung von 89 nach 90 ($E_a = 38.7$ kcal/mol ²⁴⁾).

Neben diesen Untersuchungen, die offensichtlich der Methoxygruppe einen großen Stabilisierungseffekt zuschreiben, ergaben sich aus den Untersuchungen von Cyclobutanderivaten geringere Effekte.

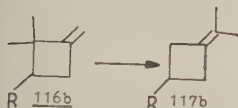
Die Ringöffnung von 1-Methoxybicyclo[2.2.0]hexan (99) zum 1,5-Hexadien 100 , die sicherlich über das 1,4-Cyclohexandiyl-Diradikal (Bootkonformation) verläuft, zeigte in n-Oktan eine geringere Beschleunigung (Faktor 2; 150° C) im Vergleich zur unsubstituierten, in der Gasphase gemessenen Verbindung, jedoch eine geringfügig erhöhte Aktivierungsenergie ($E_a(\underline{99}) = 37.2 \text{ kcal/mol}$ ²³⁾; $E_a(\underline{99}, -\text{OMe} = -\text{H}) = 36.2 \text{ kcal/mol}$ ^{109a)}).

Geringe Effekte beobachteten Kirmse und Murawski ebenfalls bei thermischen Umlagerungen Alkoxy-substituierter Cyclobutane. ²⁸⁾



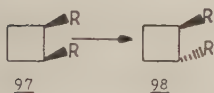
a) $R = H$ $E_a = 49.5 \text{ kcal/mol}$

b) $R = \text{OEt}$ $E_a = 43.4 \text{ kcal/mol}$



a) $R = H$ $E_a = 48.9 \text{ kcal/mol}$

b) $R = \text{OEt}$ $E_a = 45.5 \text{ kcal/mol}$



a) $R = \text{CH}_3$ $E_a = 60.1 \text{ kcal/mol}$

b) $R = \text{OCH}_3$ $E_a = 55.3 \text{ kcal/mol}$

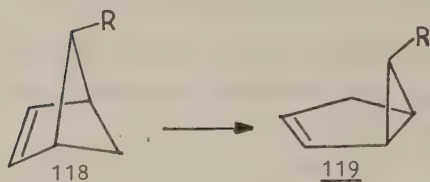
Bei Vergleich dieser Reaktionen mit den entsprechenden Reaktionen der Cyclopropanderivate zeigt sich, daß die Aktivierungsenergieabsenkungen bei den Cyclobutanumlagerungen weniger als halb so groß sind. Die Autoren ²⁸⁾ nehmen daher an, daß im Falle der Cyclopropanverbindungen eine zusätzliche destabilisierende Wirkung der Alkoxygruppen im Cyclopropanring vorliegt.

Gestützt werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den Cyclobutanderivaten, die nur eine schwache Stabilisierung eines radikalischen Zentrums durch die Methoxygruppe indizieren, durch

die Thermolyse des symmetrisch substituierten Diazens 105, das im Vergleich zur t-Butyl-substituierten Verbindung nur eine Radikalstabilisierung von ca. 1 kcal/mol ergab. ²⁰⁾ Gegenüber Wasserstoff ergibt sich mit den Werten von Ramsperger ¹¹³⁾ ($E_a = 40.9$ kcal/mol) bzw. Geiseler und Hoffmann ¹¹⁴⁾ ($E_a = 40.75$ kcal/mol) eine geringfügige Stabilisierung. Mit dem Wert der VLPP-Untersuchung ¹¹⁵⁾ ($E_a = 47.9$ kcal/mol) resultiert hingegen eine Stabilisierung von 3 kcal/mol.

Neuere Untersuchungen von Rüchardt und Mitarbeitern ¹⁰⁶⁾, die aus der Fragmentierung von symmetrischen Glykolbismethylethern 106 eine Radikalstabilisierungsenergie von 1.5 - 2.0 kcal/mol für einen α -Methoxysubstituenten abschätzten, bestätigen ebenfalls die oben genannten Befunde eines geringen Substituenteneffektes der Methoxygruppe.

Die von uns gefundene, geringe Stabilisierung (RSE ($-\text{OCH}_3/-\text{CH}_3 = 1.9$ kcal/mol) läßt sich recht gut, insbesondere mit den zuletzt angeführten Ergebnissen vereinbaren, die auf eine nur schwache Stabilisierung hinweisen. Große Effekte, wie sie beispielsweise auch bei der stereospezifischen Umlagerung ²⁵⁾ von anti-5-Methoxybicyclo [2.1.1] hexan (118) beobachtet wurden, sollten daher auf andere Ursachen zurückzuführen sein.



a) $R = H$

$E_a = 35.2$ kcal/mol ¹¹⁶⁾

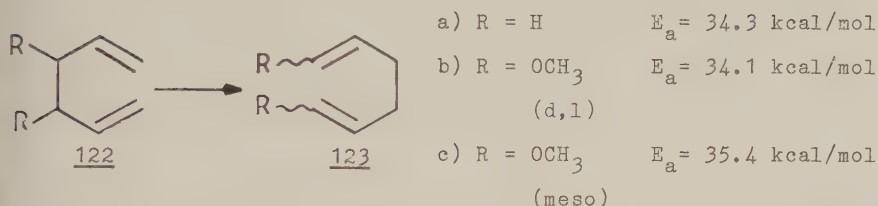
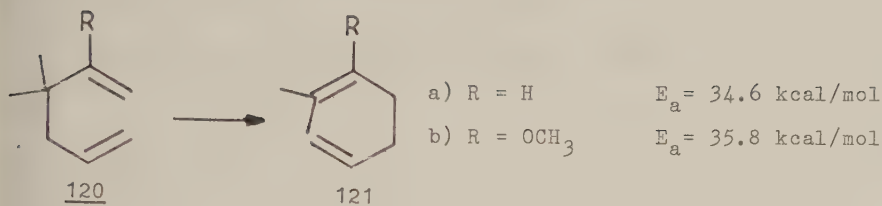
$k_{rel}(100^\circ C)$

1

b) $R = \text{OCH}_3$

$E_a = 25.1$ kcal/mol

10^3



Auch der relativ geringe Einfluß des Methoxysubstituenten auf die Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung der Diene 120 und 122 läßt unter Voraussetzung einer Beteiligung diradikalischer Prozesse auf einen kleinen Effekt der Methoxygruppe schließen. ¹¹⁷⁾

4.4.4. α -Acetoxy-Radikalstabilisierungseffekte

Für die Teilepimerisierungsreaktion des Acetates s-48 nach a-48 wurde die Aktivierungsenthalpie zu $\Delta H_{298}^\ddagger = 43.12 \pm 0.44 \text{ kcal/mol}$ bestimmt. Bei Vergleich mit der entsprechenden Reaktion der Methyl-substituierten Verbindung 84 ($\Delta H_{298}^\ddagger = 41.02 \pm 0.20 \text{ kcal/mol}$ ¹²⁾) resultiert für die Acetoxy eine Destabilisierung von:

$$\text{RSE}(-\text{OAc}/-\text{CH}_3) = -2.10 \pm 0.48 \text{ kcal/mol}$$

Gegenüber Wasserstoff läßt sich eine Destabilisierung von

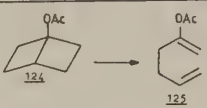
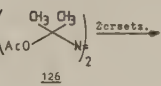
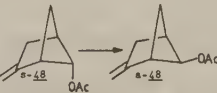
$$\text{RSE}(-\text{OAc}/-\text{H}) = -0.60 \pm 1.1 \text{ kcal/mol}$$

errechnen. Die Teilepimerisierungsgeschwindigkeitskonstante k_s ($T = 205.2^\circ \text{ C}$) ist für die Verbindung 48 um den Faktor 11 lang-

samer als die der entsprechenden Reaktion der Methyl-substituierten Verbindung 84.

Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit anderen Untersuchungen über den Substituenteneinfluß der Acetoxygruppe sollte es ermöglichen, dieses überraschende Verhalten zu deuten. In der Literatur sind jedoch bislang nur wenige Daten, wie der Tabelle 20 zu entnehmen ist, über den Substituenteneinfluß einer Acetoxygruppe auf ein radikalisches Zentrum bekannt.

Tab. 20: α -Acetoxy-Radikalstabilisierungsenergien

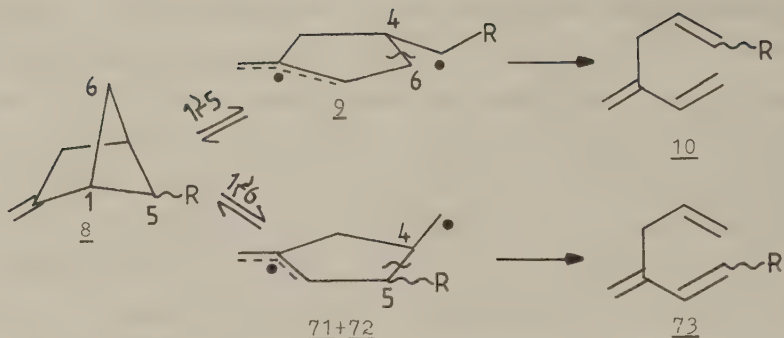
Reaktion	RSE(-OAc / -CH ₃) [kcal/mol]	RSE(-OAc / -H) [kcal/mol]	Lit.
		- 3	23
	0.65 $\pm$ 1.2	- 0.7 $\pm$ 1.3 (3.0 $\pm$ 1.2)	105 115
	- 2.10 $\pm$ 0.5	- 0.6 $\pm$ 1.1	diese Arbeit

Einen Anhaltspunkt über die RSE der Acetoxygruppe ergeben Untersuchungen über die Zerfallsgeschwindigkeiten substituierter Azoalkane. ¹⁰⁵⁾ Für den thermischen Zerfall des zweifach Acetoxy-substituierten Azoalkans 126 wurde eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H_{Tm} = 40.9 \pm 1.2$ kcal/mol ermittelt. ¹⁰⁵⁾ Die Aktivierungsenthalpie der entsprechend Methyl-substituierten Verbindung wurde zu $\Delta H_{Tm} = 42.2 \pm 0.3$ kcal/mol gefunden. ^{20b)} Unter der Annahme, daß die symmetrisch angeordneten Acetoxysubstituenten additiv die Aktivierungsenthalpie des Zerfalls beeinflussen, resultiert für die Acetoxygruppe gegenüber Methyl nur eine geringe Stabilisierung (0.65 kcal/mol).

Ein überraschendes Ergebnis ergab die Untersuchung von 1-Acetoxy-bicyclo[2.2.0]hexan (124). ²³⁾ Im Gegensatz zu anderen Untersuchungen in diesem System, bei denen Donatorsubstituenten jeweils eine Beschleunigung der Reaktion verursachten, reagierte das Acetat 124 deutlich langsamer ($k_{rel} = 0.2$; $T = 150^{\circ} C$) als das Stammsystem (und dem entsprechend mit höherer Aktivierungsenergie). Eine Grundzustandsstabilisierung des Bicyclo[2.2.0]hexansystems durch den 1-Substituenten könnte dieses Verhalten erklären. Aus ¹³C-NMR-Spektren ergaben sich jedoch keine Hinweise auf eine Beteiligung eventueller polarer Komponenten, die zu einer Grundzustandsstabilisierung führen könnte.

Auch bei der von uns untersuchten Reaktion des Acetates 48 konnte eine Erhöhung der Aktivierungsenergie im Vergleich zur Methylverbindung 84 sowie eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Diese Ergebnisse könnten möglicherweise auch hier auf eine Stabilisierung des Grundzustands von s-48 im Vergleich zur Methylverbindung s-84 hinweisen, wie folgende Überlegungen andeuten.

Bei thermischen Reaktionen im System 8 sollte bevorzugt die C1-C5-Bindung gespalten werden, wenn sich an C5 ein Radikal-stabilisierender Substituent befindet. Ein Radikal-destabilisierender Substituent würde sicherlich einen ebenfalls möglichen C1-C6-Bindungsbruch wahrscheinlicher machen. Unter der Annahme, daß eine nachfolgende Fünfringfragmentierung in den aus einem C1-C6- bzw. C1-C5-Bindungsbruch entstandenen Diradikale etwa den gleichen Energiebedarf erfordert, sollten bei destabilisierender Wirkung der Acetoxygruppe bevorzugt die Triene 73 gegenüber den Trienen 10 gebildet werden.



Experimentell wurde jedoch die bevorzugte Bildung der offenkettigen Acetate 10 ($R = \text{OAc}$) beobachtet. Dieser Befund legt nahe, daß auch in s-48 die Reaktion bevorzugt über einen primären C1-C5-Bindungsbruch erfolgt. Dies bedeutet gleichzeitig, daß die Acetoxygruppe einerseits eine eher Radikal-stabilisierende Wirkung besitzt und andererseits die Energie des Grundzustandes von s-48 noch stärker absenkt. Ein Vergleich mit den Resultaten des starken Donorsubstituenten Methoxy in diesem System führt jedoch zu keiner plausiblen Erklärung. In Ermangelung thermodynamischer Daten für Acetat 48 oder anderer Acetoxy-substituierter Vierringverbindungen muß jede weitere Diskussion zur Zeit spekulativ bleiben.

Weniger aussagekräftig bezüglich unserer Thematik sind Substituenteneffekte der Acetoxygruppe, die sich aus der thermischen Umlagerungen der Bicyclohexene 118 ²⁹⁾ und den Cope-Umlagerungen der Diene 120 ableiten lassen.



a) R = H, b) R = OCOCH₃

$$\text{a) } E_a = 35.2 \text{ kcal/mol } ^{116)}$$

$$\text{b) } E_a = 28.2 \text{ kcal/mol}$$

$$k_{\text{rel}}(200^\circ \text{C}): 1 \text{ (118a)}$$

$$10^3 \text{ (118b)}$$



a) R = H, b) R = OCOCH₃

$$\text{a) } E_a = 34.6 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{b) } E_a = 31.8 \text{ kcal/mol}$$

$$k_{\text{rel}}(200^\circ \text{C}): 1 \text{ (120a)}$$

$$9 \text{ (120b)}$$

Acetat 118 sollte sich nicht zur Ermittlung von Radikalsubstituenteneffekten eignen, da entweder ein konzertierter Reaktionsverlauf vorliegt, mit dem die beobachtete hohe Stereoselektivität erklärt wurde, oder da die Reaktion durch den sterischen Anspruch der Acetoxygruppe in anti-Position kontrolliert wird (Verbindung 118 sollte eine unserer Verbindung a-48 im Vergleich zu s-48 vergleichbare zusätzliche Spannung aufweisen). Aussagen hierzu könnte die 118 entsprechende syn-Verbindung ergeben, aber leider ist diese Verbindung bislang noch unbekannt.

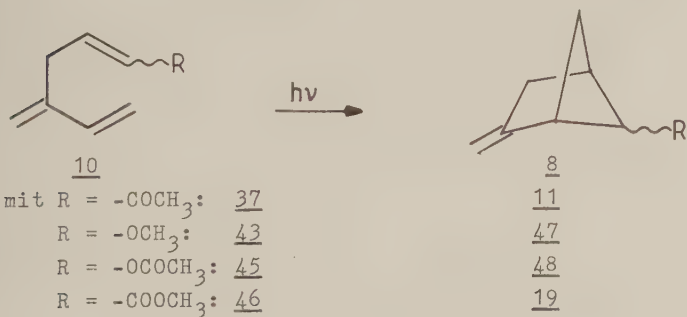
Die Cope-Umlagerung von 120 wird durch Donorsubstituenten leicht beschleunigt. ¹¹⁷⁾ Im Falle der Acetoxyverbindung führen die Autoren dies auf die geringe Doppelbindungsstabilisierungsenergie (1.7 kcal/mol ¹¹⁸⁾) der Acetoxygruppe zurück. Unter Voraussetzung diradikalischer Prozesse ist die Aussagekraft der RSE(-OAc/-H) = 2.8 kcal/mol, die sich aus dem Vergleich der Aktivierungsenergien von 120 (R = OAc und R = H) ergibt, jedoch dadurch eingeschränkt, daß sich die gemessene Aktivierungsenergie aus der Wirkung des Substituenten auf das Edukt (Doppelbindungsstabilisierungsenergie) ableiten lässt.

sierung) und den Übergangszustand (Radikalstabilisierung) zusammensetzt. Eine Separierung beider Effekte ist hier somit nicht direkt möglich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die bisherigen Untersuchungen andeuten, daß die Acetoxygruppe eine Resonanzstabilisierung aufweist, die nicht wesentlich von 0 kcal/mol verschieden sein sollte. Der von uns ermittelte Wert (- 2.10 kcal/mol) widerspricht dieser Deutung nicht. Es sollte jedoch betont werden, daß der ungewisse Einfluß des Acetoxysubstituenten auf den Grundzustand des Bicyclo-[2.1.1]hexansystems 8 die Aussagekraft unseres Wertes relativiert. Untersuchung der Grundzustände im System 8 speziell des Acetates 48, sollte eine Abgrenzung der beiden Effekte, Grundzustandsstabilisierung und Radikalstabilisierung, ermöglichen und somit zur weiteren Klärung der Frage nach dem Einfluß der Acetoxygruppe auf ein radikalisches Zentrum beitragen können.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmalig syn- und anti-5-Methoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-47 und a-47) und syn- und anti-5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-48 und a-48) synthetisiert und eindeutig charakterisiert. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte durch gekreuzte [2+2]-Photocyclisierung ihrer bislang ebenfalls unbekannten, acyclischen Vorstufen, cis- und trans-1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien (c-43 und t-43) und cis- und trans-1-Acetoxy-4-methylen-1,5-hexadien (c-45 und t-45). Erneut dargestellt wurden syn- und anti-5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-11 und a-11) und syn- und anti-5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-19 und a-19) auf einem neuen Syntheseweg, der über die unbekannten Verbindungen 1-Acetyl-4-methylen-1,5-hexadien (37) und 1-Carbomethoxy-4-methylen-1,5-hexadien (46) die Bicyclen 11 und 19 in drei Syntheseschritten lieferte, die bislang nur über eine vielstufige Syntheseroute mit geringen Gesamtausbeuten zugänglich waren.



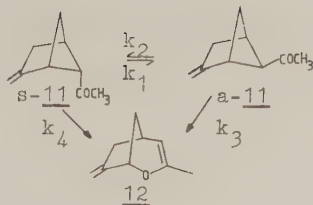
Das thermische Verhalten der Verbindungen 11, 47 und 48 wurde jeweils von beiden Epimeren ausgehend in der Gasphase, sowohl unter statischen als auch unter Strömungs-Bedingungen, untersucht. In allen drei Fällen wurde als dominierende Reaktion eine syn-anti-

Epimerisierung des jeweiligen Startmaterials beobachtet. Bei dem Keton 11 konkurrierte die etwas schnellere Annäherung an das syn-anti-Epimerengleichgewicht mit der irreversiblen Bildung des bicyclischen Enolethers, 3-Methyl-7-methylen-2-oxabicyclo [3.2.1] - oct-3-en (12). Enolether 12 konnte durch präparative Thermolyse synthetisiert und anschließend vollständig charakterisiert werden. Eine vollständige Fragmentierung des Cyclobutanrings der substituierten Methylenbicyclo [2.1.1] hexane 8 zu acyclischen Trienen 10 spielte bis zur thermischen Einstellung der syn-anti-Gleichgewichte in allen Fällen eine sehr untergeordnete Rolle.

In den folgenden Schemata ist das jeweilige thermische Verhalten der unterschiedlich C5-substituierten Verbindungen mit ihren aus Behandlung der kinetischen Daten ermittelten Arrheniusgleichungen angegeben. Für Verbindung 47 und 48 konnte die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten direkt nach dem kinetischen Ansatz einer reversiblen Reaktion 1.Ordnung erfolgen. Die Stereomutation und die irreversible Strukturisomerisierung von 11 konnte durch das unten dargestellte, kinetische Schema quantitativ beschrieben werden. Individuelle Geschwindigkeitskonstanten für das Dreikomponentensystem wurden durch rechnerische Simulation erhalten. Ihre Temperaturabhängigkeit lieferte mit guter Korrelation die angeführten Arrheniusgleichungen.

Schema 3: Thermolyse von 11

7 Temp.: 115.8 - 175.8° C



$$\lg (k_1/s^{-1}) = (12.58 \pm 0.16) - (33.01 \pm 0.30)/\Theta \quad R = -0.99979$$

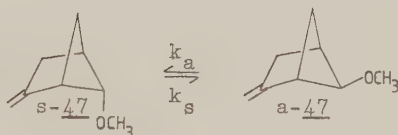
$$\lg (k_2/s^{-1}) = (12.62 \pm 0.06) - (32.20 \pm 0.11)/\Theta \quad R = -0.99997$$

$$\lg (k_3/s^{-1}) = (11.68 \pm 0.53) - (31.76 \pm 1.01)/\Theta \quad R = -0.99750$$

$$\lg (k_4/s^{-1}) = (13.36 \pm 0.51) - (35.43 \pm 0.51)/\Theta \quad R = -0.99811$$

Schema 4: Thermolyse von 47

6 Temp.: 153.3 - 197.5° C



$$\lg ((k_a + k_s)/s^{-1}) = (14.50 \pm 0.49) - (38.18 \pm 1.00)/\Theta \quad R = -0.99863$$

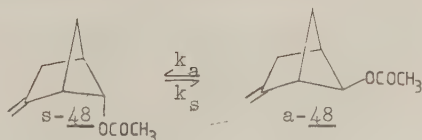
$$\lg ((k_a + k_s)_a/s^{-1}) = (14.10 \pm 0.04) - (37.22 \pm 0.07)/\Theta \quad R = -0.99999$$

$$\lg (k_a/s^{-1}) = (14.06 \pm 0.04) - (37.15 \pm 0.08)/\Theta \quad R = -0.99999$$

$$\lg (k_s/s^{-1}) = (13.73 \pm 0.09) - (39.71 \pm 0.20)/\Theta \quad R = -0.99995$$

Schema 5: Thermolyse von 48

7 Temp.: 183.0 - 228.3° C



$$\lg ((k_a + k_s)/s^{-1}) = (12.48 \pm 0.57) - (36.72 \pm 1.26)/\Theta \quad R = -0.99708$$

$$\lg ((k_a + k_s)_s/s^{-1}) = (13.93 \pm 0.15) - (39.86 \pm 0.33)/\Theta \quad R = -0.99983$$

$$\lg (k_a/s^{-1}) = (13.88 \pm 0.15) - (38.78 \pm 0.33)/\Theta \quad R = -0.99983$$

$$\lg (k_s/s^{-1}) = (14.02 \pm 0.20) - (43.71 \pm 0.44)/\Theta \quad R = -0.99975$$

Die aus den Temperaturabhängigkeiten der Gleichgewichtskonstanten erhaltenen Reaktionsenthalpien ΔH_r reflektieren direkt die Grundzustandsenergie differenzen und können als quantitatives Maß für den relativen sterischen Anspruch der Substituenten R an C5 im System 8 angesehen werden.

$$\Delta H_r(\underline{11}) = (- 0.81 \pm 0.26) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_r(\underline{47}) = (- 2.56 \pm 0.23) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_r(\underline{48}) = (- 3.93 \pm 0.20) \text{ kcal/mol}$$

Wie erwartet, wird für alle Substituenten R das syn-Epimere als das stabilere gefunden. Als Hauptgründe für die höhere Energie der anti-Epimere wurden insbesondere nicht-bindende Wechselwirkungen zwischen dem anti-R-Substituenten und dem anti-6-Wasserstoff in 8 diskutiert. Überraschend sind die gefundenen, hohen Werte für Methoxy und Acetoxy.

Den experimentellen Werten wurden mit Allingers MM 2 - Kraftfeld berechnete Werte gegenübergestellt. Während die Kraftfeldrechnungen qualitativ die syn-Epimeren in allen Fällen ebenfalls als die stabileren ausweisen, ist die quantitative Übereinstimmung jedoch weniger zufriedenstellend.

Die durch den Vergleich der Aktivierungsenthalpien der Epimerisierungen von s-11, s-47 und s-48 zum jeweiligen anti-Isomer und der entsprechenden Reaktion der C5-substituierten Verbindung ermittelten Resonanzstabilisierungsenergien sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Unter der Annahme einer Radikalstabilisierung von ca. 1.5 ± 1 kcal/mol durch die 5-Methylgruppe in 8 ergeben sich die angeführten RSE gegenüber Wasserstoff.

Tab. 21: α -Radikalstabilisierungsenergien der Acetyl-, Methoxy- und Acetoxygruppe im System 8

R	Verb.	RSE (-R/-CH ₃) [kcal/mol]	RSE (-R/-H) [kcal/mol]
-COCH ₃	<u>11</u>	8.6	10.1
-OCH ₃	<u>47</u>	1.9	3.6
-CCOCH ₃	<u>48</u>	- 2.1	- 0.6

Die in dieser Arbeit bestimmten α -Radikalstabilisierungsenergien Sauerstoff-funktionalisierter C5-Substituenten im System 8 wurden im Rahmen bekannter Daten diskutiert und lieferten etwa folgendes Bild.

Der von uns gefundene, relativ hohe Wert für die α -Radikalstabilisierungsenergie einer Acetylgruppe stimmt recht gut mit den Ergebnissen anderer Kleinringpyrolysen überein, steht jedoch im ungeklärten Gegensatz zu Werten nahe Null, die aus Halogenierungsstudien bzw. mit der VLPP-Technik ermittelt wurden. Eine Stabilisierung von etwa 10 kcal/mol durch den Acetylsubstituenten findet jedoch eine Stütze durch Rotationsbarrieren etwa gleicher Größe um die $\dot{\text{C}}$ -CO-Bindung in Acetonylradikalen, die ESR-spektroskopisch bestimmt wurden.

Die von uns abgeschätzte α -Radikalstabilisierungsenergie der Methoxygruppe läßt sich gut mit den Ergebnissen vereinbaren, die ebenfalls eine schwache Stabilisierung durch die Methoxygruppe aufweisen. Hierunter fallen so unterschiedliche Reaktionen wie Vierringthermolysen, eine Diazenfragmentierung und die Spaltung von Methoxy-substituierten Ethanen.

Die im System 8 für den Acetoxysubstituenten ermittelten Effekte

wurden im Rahmen der nur spärlich vorliegenden, experimentellen Daten anderer Systeme diskutiert. Diese Daten deuten allerdings an, daß die α -Radikalstabilisierungsenergie der Acetoxygruppe nicht wesentlich von 0 kcal/mol verschieden sein sollte, ein Ergebnis, das durch unsere Untersuchung eine weitere Stützung erfährt. Inwieweit sich das Verhalten des Acetoxysubstituenten auf eine Stabilisierung des Grundzustands der untersuchten Verbindung auswirkt, muß aufgrund des Fehlens experimenteller thermodynamischer Daten einer zukünftigen Diskussion überlassen bleiben.

Die vorliegenden Untersuchungen sind jedoch eine Demonstration dafür, daß sich thermische Epimerisierungsreaktionen C5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane 8 aufgrund ihrer eindeutig verlaufenden Reaktionsweise sowohl zur Untersuchung von α -Radikalstabilisierungsenergien als auch des relativen sterischen Anspruchs von Substituenten eignen.

Inhaltsverzeichnis Experimenteller Teil

6.1.	Geräte und Betriebsbedingungen	104
6.2.	Synthese von 5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1] hexan (<u>11</u>)	112
6.2.1.	4-Chlor-2-butinol	112
6.2.2.	2,3-Butadien-1-ol	113
6.2.3.	2,3-Butadienylvinylether	115
6.2.4.	3-Methylen-4-pentenal	117
6.2.5.	1-Acetyl-4-methylen-1,5-hexadien	120
6.2.6.	5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (<u>11</u>)	127
6.2.7.	3-Methyl-7-methylenbicyclo[3.2.1]oct-3-en (<u>12</u>)	133
6.2.8.	Thermolyse von <u>11</u> in der Gasphase	136
6.2.9.	Strömungspyrolyse von <u>11</u>	157
6.2.10.	Thermolyse von <u>12</u> in der Gasphase	158
6.3.	Synthese von 5-Methoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1] hexan (<u>47</u>)	159
6.3.1.	4-Methylen-5-hexenal	159
6.3.2.	6,6-Dimethoxy-3-methylen-1-hexen	161
6.3.3.	1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien	164
6.3.4.	5-Methoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (<u>47</u>)	176
6.3.5.	Thermolyse von <u>47</u> in der Gasphase	182
6.3.6.	Strömungspyrolyse von <u>47</u>	194
6.4.	Synthese von 5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1] hexan (<u>48</u>)	195
6.4.1.	1-Acetoxy-4-methylen-1,5-hexadien	195
6.4.2.	5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (<u>48</u>)	203
6.4.3.	Reduktion von <u>48</u>	211
6.4.4.	Thermolyse von <u>48</u> in der Gasphase	216
6.4.5.	Strömungspyrolyse von <u>48</u>	232
6.5.	Synthese von 5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo- [2.1.1]hexan	234
6.5.1.	trans-1-Carbomethoxy-4-methylen-1,5-hexadien	234
6.5.2.	5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (<u>19</u>)	239
6.5.3.	cis-1-Carbomethoxy-4-methylen-1,5-hexadien	244

EXPERIMENTELLER TEIL

6.1. Geräte und Betriebsbedingungen

Analytische Gaschromatographie (AGC):

Geräte: Perkin-Elmer F-20; Siemens Sichromat 3
Trärgas: Stickstoff, Eingangsdruck 0.5 - 2.3 kp/cm²
Detektor: FID (Flammenionisationsdetektor)
Integratoren: Perkin-Elmer M-2 Minigrator
308 Computing Integrator
Laboratory Data Control; Milton Roy (Deutschland) GmbH

Glaskapillarsäulen:

- A) 80 m OV 101; $\emptyset = 0.23$ mm
- B) 74 m PPG 2000; $\emptyset = 0.28$ mm
- C) 35 m OV 101; $\emptyset = 0.23$ mm
- D) 84 m CW 20 M; $\emptyset = 0.27$ mm
- E) 25 m Marlophen; $\emptyset = 0.28$ mm

Die angegebenen Retentionszeiten sind gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Maximum der Registrierung durch den Detektor. Die relativen Produktausbeuten wurden über die Flächenverhältnisse der Peaks ermittelt.

Präparative Gaschromatographie (PGC):

- Geräte: Varian Aerograph 90-P und 920
- Tränergase: Stickstoff und Helium
- Detektor: WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor)
- Säulen: Gepackte Glassäulen
- F) 2 m Polypropylenglykol MG 1000, 20% auf Chromosorb P 60/80
 $\emptyset = 3/8''$
- G) 4 m Fraktonitril III, 20% auf Chromosorb P 60/80; $\emptyset = 1/4''$
- H) 2.5 m SE 30, 10% auf Chromosorb P 60/80; $\emptyset = 1/4''$
- I) 1.3 m Fraktonitril III, 20% auf Chromosorb P 60/80; $\emptyset = 1/4''$
- J) 4 m SE 30, 20% auf Chromosorb P 60/80; $\emptyset = 1/4''$
- K) 1.3 m Carbowax, 20% auf Chromosorb P 60/80; $\emptyset = 1/4''$
- L) 1.3 m SE 30, 20% auf Chromosorb P 60/80; $\emptyset = 1/4''$
- M) 1.3 m Carbowax+KOH, 20% auf Chromosorb P 60/80; $\emptyset = 1/4''$
- N) 1.3 m DC, 20% auf Chromosorb P 60/80; $\emptyset = 1/4''$
- O) 2 m DC 200, 20% auf Chromosorb P 60/80; $\emptyset = 1/4''$

Die angegebenen Retentionszeiten sind gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Beginn der Registrierung durch den Detektor.

IR-Spektroskopie:

Gerät: Perkin-Elmer Infrarot Gitterspektrophotometer 257

Es sind jeweils die Lagen der intensivsten Banden angegeben. Zusätzlich werden die Banden angeführt, die für die Strukturcharakterisierung wichtig sind. Die Intensitäten der Absorption sind wie folgt bezeichnet:

ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

¹H-NMR-Spektroskopie:

Geräte: Varian A-60 D (60 MHz)
 Varian T 60 (60 MHz)
 Varian NV 14 (60 MHz)
 Bruker WP-80 (80 MHz)
 Bruker WM-250 (250 MHz)

Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als innerer Standard angegeben. Die einzelnen Signalformen sind durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet:

s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quadruplett, qui = Quintuplett, m = Multiplett.

Bei Feinkopplungen wird die Abkürzung m. F.K. (mit Feinkopplung) hinzugefügt. Besonders breite Signale sind mit der Bezeichnung (br.) versehen.

PFT -¹³C-NMR-Spektroskopie:

Die Spektren wurden für die Verbindungen mit natürlichem ¹³C-Gehalt mit der gepulsten Fourier-Transform-Methode (PFT) bei 22.63 MHz auf einem Bruker W-90 FT und einem Bruker WM-250 Spektrometer bei 62.9 MHz aufgenommen.

Die Proben wurden in CDCl₃ gemessen. Die zentrale Linie des Lösungsmittels wurde als Standard benutzt (δ : 77.00 ppm).

Chemische Verschiebungen sind in ppm bezogen auf TMS (δ : 0 ppm) angegeben. Die Multiplizitäten der Signale ergaben sich aus Spektren, die unter "off-resonance" Bedingungen aufgenommen wurden. Es gilt folgende Kennzeichnung: s = Singulett, d = Dublett,

t = Triplett und q = Quadruplett.

Massen-Spektroskopie (MS):

Gerät: Varian MAT CH 5

UV-Spektroskopie:

Gerät: Varian Cary 17

Schichtdicke der Küvetten: 1 cm

Es wurden jeweils zwei unabhängige Einwaagen und Messungen durchgeführt. Es sind die Mittelwerte dieser Messungen angegeben.

Photolysen:

Belichtungen wurden je nach Substanzmenge in Photolyseringen (Quarz) mit ca. 15 ml, 50 ml und 100 ml Fassungsvermögen durchgeführt. Zusätzlich stand eine 750 ml Photolyseapparatur (Pyrex) zur Verfügung. Es wurde durch einen wassergekühlten Quarzschacht belichtet. Als Photolyselampe wurde die Lampe 125 W HPK Philips Typ 57 203 B/00 verwandt.

Ozonolyse:

Es wurde ein Ozongenerator der Firma Fischer-Labor-und Verfahrenstechnik, Modell 501, benutzt. Das Gerät wurde bei 215 mA betrieben.

Schmelzpunkte und Analyse:

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an einem Kofler-Heiztisch-Mikroskop der Firma Reichert (Wien). Die Werte sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium Ilse Beetz, Kronach, durch.

Die kinetischen Rechnungen sowie die Kraftfeldrechnungen wurden auf der Großrechneranlage der Ruhruniversität Bochum (Telefunken TR 440, Control Data Cyber 205) durchgeführt.

Herrn Dr. W. Dietrich und Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme der ^{13}C -NMR Spektren und der 250 MHz ^1H -NMR Spektren sowie Herrn Dr. D. Müller für die Aufnahme der Massenspektren. Herrn N. Lehmann gilt mein Dank für die Hilfe bei präparativen Arbeiten und der Aufnahme von UV-Spektren. Den Herren Hartmann, Körner und Döring danke ich für die Aufnahme der 80 MHz ^1H -NMR Spektren. Herrn Dr. F. Scheidt danke ich für die Hilfestellungen bei gaschromatographischen Problemen. Für die Einweisung in Kraftfeldrechnungen und Bereitstellung des MM2-Rechenprogrammes danke ich Herrn Prof. Dr. W. Roth.

Thermolysen:

a) Thermolysen in Lösung

Thermostat: Ölbad Thermostat der Firma Lauda, Dr. R. Wobser KG

Öl: Ultratherm 330 SCB, Firma Lauda

Regler: Lauda PTR-Regler R-20 Elektronik

Ablesegenauigkeit: 0.1°C

Die Temperaturen wurden anhand eines digitalen Temperaturmeßgerätes (Mettler TM 15) mit Widerstandsfühler PT 100 abgelesen.

Die zur Thermolyse verwendeten Glasampullen, die mit Triethylamin (NEt_3) vorbehandelt, mit Methanol gesäubert und bei ca. 100°C getrocknet wurden, wurden unter $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Kühlung im Vakuum abgeschmolzen, nachdem sie mit 3x Stickstoff durchspült worden waren. Die einzelnen Proben wurden im Eisbad abgeschreckt, unter CO_2 -Kühlung geöffnet und sofort AGC analysiert.

b) Thermolysen in der Gasphase

Die Thermolysen in der Gasphase wurden in einem Warmluftthermostat durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein konditionierter 20 l Rundkolben aus Pyrexglas, der über eine schmale Glasrohrleitung mit einem Pumpstand (PD 170 Leybold-Heraeus) verbunden war. Die Temperaturkonstanz war besser als $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines geeichten Eisen-Konstantan-Thermoelements, dessen eines Ende über eine Tasche in der Mitte des 20 l Rundkolbens angebracht war, gegen Eis/Wasser gemessen. Die Thermospannung wurde mit einem Präzisionsdigitalmeter der Firma Yokogawa Electr. Works (Typ 2501) gemessen. Die Druckmessung erfolgte mit dem Thermovac TM 230 bzw. dem Thermotron TM 12/1 der Firma Leybold-Heraeus.

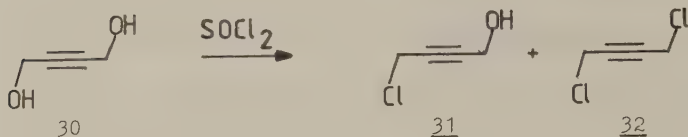
Die Probeneingabe und - entnahme erfolgte im Vakuum. Zur Probeneingabe wurde die zu thermolysierende Substanz in einer auf -198°C abgekühlten Falle vorgelegt, die über einen 1 l Rundkolben mit dem Leitungssystem verbunden war. Das Leitungssystem sowie der 1 l Rundkolben mit Ampulle wurden evakuiert (besser 10^{-3} torr). Nach Schließen des Verbindungshahnes zwischen 1 l Rundkolben und Leitungssystem wurde die Substanz aus der Schliffampulle in den auf -198°C abgekühlten 1 l Rundkolben kondensiert. Die Thermolyseprobe wurde durch kurzes Öffnen des Hahnes zwischen 1 l Rundkolben und Leitungssystem entgast. Nach Schließen des Verbindungshahnes zwischen Leitungssystem und Pumpenstand wurde die Probe in das Leitungssystem expandiert. Die Probeneingabe erfolgte durch Öffnen des Hahnes zum Reaktionsgefäß, der solange geöffnet blieb, bis der Druckausgleich stattgefunden hatte. Als Thermolysestartzeit wurde das Öffnen des Hahnes zum Reaktionsgefäß gewählt. Die nach Schließen des Reaktionsgefäßes im Leitungssystem verbliebene Substanz wurde über den 1 l Rundkolben in die Schliffampulle einkondensiert und nach Aufnahme in Lösungsmittel als Thermolysenullprobe ($t = 0 \text{ min}$) AGC analysiert.

Bei der Probenentnahme wurde das Reaktionsgefäß solange geöffnet, bis kein Druckanstieg mehr zu beobachten war; dann wurde der Reaktionskolben wieder verschlossen. Die in der Linie und dem 1 l Rundkolben befindliche Substanz wurde in dem 1 l Kolben kondensiert. Aus diesem wurde sie in eine Schliffampulle (ca. 1 ml) überkondensiert, mit Lösungsmittel aufgenommen und gaschromatographisch analysiert.

Zur Thermolyse unter Propenzusatz wurde ein zweiter mit dem Leitungssystem verbundener 1 l Rundkolben im Wechsel dreimal mit Propen gefüllt und evakuiert (besser 10^{-3} torr). Der Kolben wurde erneut mit Propen gefüllt. In den ersten 1 l Rundkolben wurde wie gewohnt die zu thermolysierende Substanz eingefüllt und in den 20 l Reaktionskolben expandiert. Unmittelbar danach wurde durch Öffnen des zweiten 1 l Kolbens das Propen zugemischt. Der Druck wurde abgelesen. Startzeit war der Zeitpunkt der Inertgaszumischung. Zur Isolierung der "Nullprobe" sowie der einzelnen Thermolyseproben wurde wie oben beschrieben, das im Leitungssystem und dem ersten 1 l Kolben befindliche Gas bei -198° C im 1 l Kolben kondensiert. Danach wurde das Kondensat durch ein CO_2 /Aceton-Bad von außen auf ca. -75° C erwärmt. Es wurde bis zu einem Druck von ca. 10^{-2} mbar abgepumpt. Die verbleibende Substanz wurde in üblicher Weise umkondensiert und gaschromatographisch analysiert.

6.2. Synthese von syn- und anti-5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-11, a-11)

6.2.1. 4-Chlor-2-butanol (30) ⁴²⁾



Zu einer Lösung von 246 g (2.86 mol) 1,4-Butindiol (30) und 248.5 g (3.15 mol) Pyridin in 286 ml trockenem Benzol wurden 269 g (3.15 mol) Thionylchlorid (frisch von Leinöl dest.) innerhalb 5 h unter Eiskühlung zugetropft. Die Kolbeninnentemperatur stieg hierbei von 7° auf 20° C. Es wurde 1.5 h nachgerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemp. (RT) stehengelassen. Der Kolbeninhalt wurde dann auf 700 ml Eis/H₂O-Gemisch gegossen, die benzolische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit 4x200 ml Ether extrahiert. Nach Vereinigung der org. Phasen wurden diese sehr sorgfältig mit gesättigter Na₂CO₃-Lsg. sowie mit kaltem Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert destilliert. (Vorsicht: Substanzen sind stark hautreizend!)

Ausb.: 170 g (59% d. Th.) an 30

Sdp.: 58° C/ 0.8 mm Hg

Lit.⁴²⁾: 50° C/ 0.5 mm Hg

32 $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3/TMS).

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
3.28	s (br.)	1	-OH
4.22	m	4	2- H_2 , 4- H_2

IR (Film): u.a. 3660 - 3030 s (OH), 3000 w, 2920 w (CH),
2870 w (CH), 1650 m, 1270 s, 1150 s, 1015s, 975 m, 700 s cm^{-1} .

Als Nebenprodukt entstand 1,4-Dichlorbutin (33).

Ausb.: 53 g (16% d. Th.)

Sdp.: $65^\circ\text{C}/16\text{ mm Hg}$

Lit.⁴²: $70^\circ\text{C}/20\text{ mm Hg}$

6.2.2. 2,3-Butadien-1-ol (33) ^{40a)}



50.0 g (0.95 mol) Alkohol 31 wurden in 75 ml abs. Ether gelöst und zu einer Suspension von 25.0 g (0.66 mol) LiAlH_4 in 625 ml abs. Ether innerhalb von 3 h unter Eiskühlung zugetropft.

Über Nacht wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlung wurde das überschüssige LiAlH_4 vorsichtig mit

H_2O zersetzt. Es wurde mit 20% wässriger HCl bis pH 2 ange-

säuert. Die wässrigen Phasen wurden mit 1 l Ether 3 d kontinu-

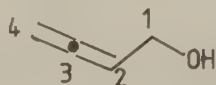
ierlich extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde der Ether über eine Vigreuxkolonne abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Ausb.: 21.73 g (65% d. Th.)

Sdp.: 54 - 57° C/ 40 mm Hg

Lit.^{40a)}: 60°/ 40 mm Hg

^{40b)}: 68 - 69° C/ 45 mm Hg



33

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3/TMS)⁺

δ /ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.61	s	1	-OH
4.13	dt	2	1-H ₂ ; $^3J_{1,2} = 6 \text{ Hz}$; $^5J_{1,4} = 3 \text{ Hz}$
4.85	dt	2	4-H ₂ ; $^4J_{4,2} = 6.5 \text{ Hz}$; $J_{4,1} = 3 \text{ Hz}$
5.33	qui(tt)	1	2-H; $J_{2,(1,4)} = 6 - 6.5 \text{ Hz}$

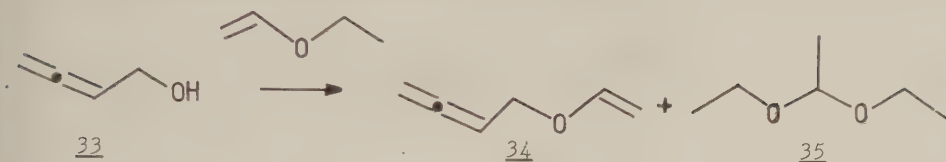
IR (Film): u.a. 3620 - 3020 s (OH), 3060 w (=CH), 2930 w (CH),
2870 w (CH), 1955 s ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$), 1120 m, 1045 m,
1015 s, 850 s cm^{-1} .

⁺ Für Spektren wurde eine kleine Menge PGC abgetrennt.

PGC: Säule K; 100° C; 110 ml/min N_2

t_R (33) = 14 min

6.2.3. 2,3-Butadienylvinylether (34) ^{40a)}



Unter starkem Rühren wurden 3.9 g Quecksilber(II)trifluoracetat zu 2.2 l Ethylvinylether gegeben. Danach wurden 3.33 g 2,6-Dimethylpyridin und 65.0 g (0.93 mol) Allenylalkohol 33 hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h kräftig bei RT gerührt. Danach wurde etwas K_2CO_3 zugesetzt. Leichter flüchtige Verbindungen wurden über eine Vigreuxkolonne abdestilliert, der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Es wurden 72.3 g Destillat aufgefangen. Laut 1H -NMR war zu ca. 74% Allenylether 34 enthalten. Als Nebenprodukt war Acetaldehyddiethylacetal (35) entstanden. Diese beiden Substanzen ließen sich auch durch Destillation unter Rücklauf nicht trennen. Aus diesem Grunde wurde in folgenden Reaktionen das Substanzgemisch eingesetzt.

Ausb.: ca. 53.5 g (61% d. Th. an 34)

Sdp.: 45 - 60° C/ 120 mm Hg

Lit. ^{40a)}: 52° C/ 120 mm Hg

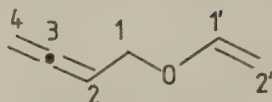
Für 1H -NMR-Spektren wurde ein kleiner Teil des Produktgemisches PGC getrennt.

PGC: Säule K; 70° C; 110 ml/min He

t_R (35) = 6 min

t_R (34) = 14 min

2,3-Butadienylvinylether



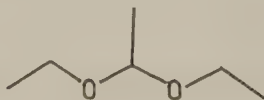
34

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
3.93 - 4.36	komplex	4	1-H ₂ ; 2'-H ₂
4.85	m	2	4-H ₂
5.26	qui (tt)	1	2-H; J = 7 Hz
6.44	dd	1	1'-H; J = 14.5 Hz; J = 7 Hz

IR (Film): u.a. 3120 w ($=\text{CH}_2$), 2920 w (CH), 2870 w (CH_2),
1960 s ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$), 1637 s (C=C), 1615 (C=C),
1370 m, 1327 m, 1200 s, 1155 m, 1065 m, 995 m,
968 m, 850 s, 825 cm^{-1} .

Acetaldehyddiethylacetal

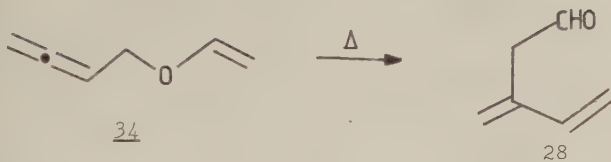


35

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.00 - 1.40	komplex	9	-CH ₃
3.53	m	4	-CH ₂ -O-
4.65	q	1	<u>CH</u>

6.2.4. 3-Methylen-4-pentenal (28) 40a)



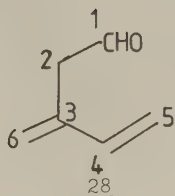
Durch ein 50 cm Quarzrohr ($\emptyset = 2$ cm) wurden bei 440° C und ziehender Vakuumpumpe (0.02 mm Hg) 2x20 ml NEt_3 destilliert. Unter den gleichen Bedingungen wurde danach der Ether 34 thermolysiert. Hierzu wurden jeweils 5 - 10 g Portionen in einem mit $\text{N}_2(1)$ -gekühlten Kolben vorgelegt, aus dem der Ether bei RT in das erhitzte Quarzrohr verdampfte und die Produkte in eine mit $\text{N}_2(1)$ -gekühlte Vorlage destillierten. Die eingesetzte Substanzmenge konnte jeweils quantitativ in der Vorlage kondensiert werden. Als Produkte traten bei guter Konditionierung der gesamten Apparatur der Aldehyd 28, Isopren und das Acetal 35 auf, das schon als Verunreinigung im Startmaterial enthalten war. Die Ausbeuten an 28 bei diesen Thermolysen betrugen je nach Isoprengehalt 70 - 80% d. Th. . Bei fraktionierter Destillation im Vakuum isomerisierte der Aldehyd 28 jedoch größtenteils zu einem Gemisch der geometrischen Isomere von 3-Methyl-2,4-pentadienal (36) (80 : 20). Aus diesem Grunde wurde der Aldehyd 28 nach der Thermolyse sofort weiterumgesetzt. Ein kleiner Teil eines Destillates wurde PGC getrennt.

PGC: Säule N; 70° C; 90 ml/min He

t_R (35) = 5.5 min

t_R (28) = 7.5 min

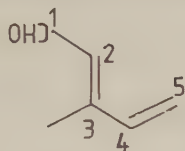
t_R (36) = 17 min

3-Methylen-4-pentenal (28) $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3/TMS)

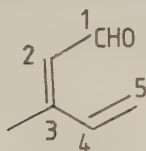
δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
3.27	dd	2	2- H_2 ; $J = 2.5 \text{ Hz}$; $J = 1 \text{ Hz}$
4.95 - 5.35	komplex	4	5- H_2 ; 6- H_2
6.50	ddt	1	4-H; $J = 17.5 \text{ Hz}$; $J = 11 \text{ Hz}$; $J = 1 \text{ Hz}$
9.60	t	1	-CHO; $J = 2.5 \text{ Hz}$

IR (Film): u.a. 3090 w ($=\text{CH}_2$), 2820 w (CH), 2725 w (C=O),
 1727 ss (C=O), 1598 s (C=C), 995 m ($=\text{CH}$),
 910 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

3-Methyl-2,4-pentadienal, E- und Z-Isomer (36)



E-36.



Z-36

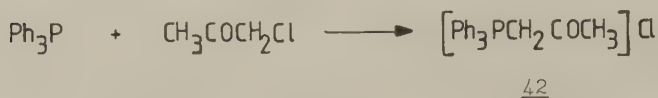
 $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.03	d	3	$-\text{CH}_3$; Z-Isomer (20%)
2.20	d		$-\text{CH}_3$; E-Isomer (80%)
5.42	d	3	5E-H; $J = 10 \text{ Hz}$
5.67	d		5Z-H; $J = 17.5 \text{ Hz}$
5.90	d		2-H; $J = 8 \text{ Hz}$
6.50	dd	1	4-H; $J = 17 \text{ Hz}$; $J = 10 \text{ Hz}$
9.92	d	1	$-\text{CHO}$; $J = 8 \text{ Hz}$

IR (Film): u.a. 3310 w ($\text{C}=\text{O}$, Oberton), 3090 w ($=\text{CH}$), 3010 w ($=\text{CH}$),
 2950 m (CH), 2870 w (CH), 1665 ss ($\text{C}=\text{O}$), 1620 s,
 1594 s ($\text{C}=\text{C}$), 1390 s, 1210 ss, 1112 ss, 992 s
 ($=\text{CH}$), 933 s ($=\text{CH}$), 870 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

6.2.5. 1-Acetyl-4-methylen-1,5-hexadien⁽⁺⁺⁾ (37)
(6-Methylen-3,7-octadien-2-on)

a) Acetonyltriphenylphosphoniumchlorid (42⁻¹)



100.0 g (0.38 mol) Triphenylphosphin und 32.0 g (0.35 mol) Chloraceton (Fluka) wurden in 300 ml CHCl_3 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde in 3 l trockenen Ether filtriert. Der ausfallende Festkörper wurde gesammelt und im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 108.0 g (87% d. Th.)

Smp.: 235 - 237° C

⁴⁶⁾
Lit. : 234 - 237° C

¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3/TMS) $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{COCH}_3$ Cl 42⁻¹

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.57	d	3	$-\text{CH}_3$; J = 2 Hz
6.20	d	2	$\text{P}-\text{CH}_2-$; $J_{\text{P}-\text{C}-\text{H}} = 11$ Hz
7.2 - 7.8	m	15	H-aromat.

(++) Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird zur Bezifferung, insbesondere für Spektren, die des 1,5-Hexadien-Grundsystems beibehalten.

b) Acetylmethylentriphenylphosphoran (42)

65.0 g (0.18 mol) Chlorid 42-1 wurden in 500 ml 10% ige wässriger Na_2CO_3 -Lsg. 8 h gerührt. Der ausgefallene feste Rückstand wurde gesammelt und sehr sorgfältig getrocknet (60° C Badtemperatur; 0.002 mm Hg; 6 h).

Ausb.: 54.0 g (94% d. Th.)

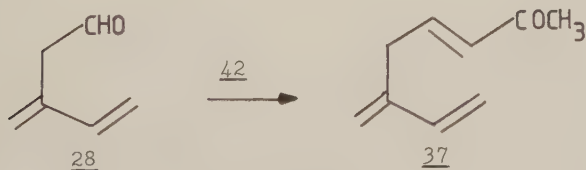
Smp.: 200 - 202° C

Lit.⁴⁶⁾: 205 - 206° C

$^1\text{H-NMR}$ (60 Mhz, CDCl_3/TMS) $\text{Ph}_3\text{PCH-COCH}_3$

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.10	d	3	$-\text{CH}_3$; $J = 2 \text{ Hz}$
3.67	d	1	P-CH- ; $J_{\text{P-C-H}} = 27 \text{ Hz}$
7.15 - 7.80	m	15	H-aromat.

c) Wittigreaktion zu 37



Ca. 6 g (0.063 mol) Aldehyd 28 und 19.9 g (0.063 mol)

Phosphoran 42 wurden in 60 ml trockenem Benzol 14 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlung und Filtrieren wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer bei RT eingeengt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und erneut filtriert. Dieser Vorgang wurde mehrmals

wiederholt, bis der größte Teil an Phosphinoxid entfernt war.
Der verbleibende Rückstand wurde Kurzweg destilliert. Es wurden
4.0 g Destillat aufgefangen. Das Destillat wurde PGC getrennt.
Es wurden 3 Fraktionen gesammelt.

PGC: Säule L; 120° C; 110 ml/min He

$$t_R(\underline{68}) = 11 \text{ min } (0.11 \text{ g})$$

$$t_R(\underline{37}) = 15 \text{ min } (0.52 \text{ g})$$

$$t_R(\underline{X}) = 27 \text{ min } (0.15 \text{ g})$$

Das Produkt mit $t_R = 15 \text{ min}$ wurde als trans-1-Acetyl-4-methylen
1,5-hexadien (37) identifiziert.

AGC: Säule A; 120° C; 2.3 kp/cm^2

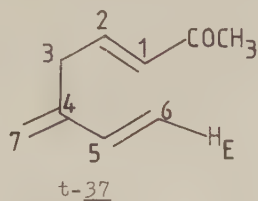
$$t_R(\underline{37}) = 2085 \text{ s } (98.5\% \text{ rein})$$

Säule C; 70° C; 1.0 kp/cm^2

$$t_R(\underline{37}) = 1899 \text{ s } (98.4\% \text{ rein})$$

trans-1-Acetyl-4-methylen-1,5-hexadien (t-37)

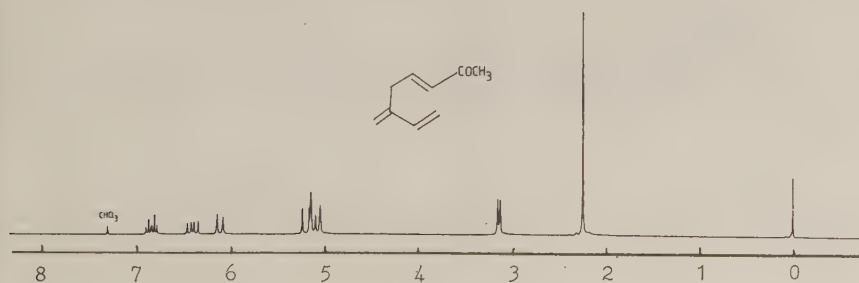
(E)-6-Methylen-3,7-octadien-2-on



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS)

δ /ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.26	s	3	$-\text{CH}_3$
3.15	d(t)	2	3-H_2 ; $J_{3,2} = 6.5 \text{ Hz}$; $J_{3,(1,x)} = 1.4 \text{ Hz}$
5.05	s (br.)	1	7-H_2
5.15	s (br.)	1	
5.12	d	1	6E-H ; $J_{6\text{E},5} = 10.6 \text{ Hz}$
5.20	d	1	6Z-H ; $J_{6\text{Z},5} = 17.6 \text{ Hz}$
6.14	dt	1	1-H ; $J_{1,2} = 15.9 \text{ Hz}$; $J_{1,3} = 1.4 \text{ Hz}$
6.41	dd	1	5-H ; $J_{5,6\text{Z}} = 17.6 \text{ Hz}$; $J_{5,6\text{E}} = 10.6 \text{ Hz}$
6.85	dt	1	2-H ; $J_{2,1} = 15.9 \text{ Hz}$; $J_{2,3} = 6.5 \text{ Hz}$

Abb.9: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von t-37



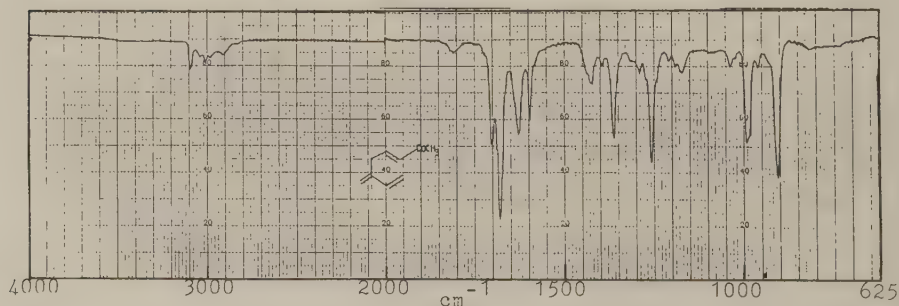
PFT- ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Zuordnung
26.94	q	$-\text{CH}_3$
34.55	t	C-3
114.45	t	C-6 ⁺
118.12	t	C-7 ⁺
132.46	d	C-1 ⁺⁺
137.95	d	C-5 ⁺⁺
142.71	s	C-4
145.38	d	C-2
198.44	s	C=O

+, ++ Zuordnung unsicher

IR (2% in CCl_4): u.a. 3090 w ($=\text{CH}_2$), 3040 w, 3010 w, 2980 w, 2910 w, 1705 s, 1680 ss (C=O), 1627 m (C=C), 1597 m (C=C), 1364 m, 1256 m, 990 m, 905 m ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

Abb.10: IR-Spektrum von t-37



MS (70 eV): m/e (%) = 136 (1, M^+), 121 (10, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 93 (56, $\text{M}^+ - \text{COCH}_3$), 77 (56), 43 (100, CH_3CO^+), 38 (34), 25 (30).

UV (n-Hexan): $\lambda_{\max} = 214 \text{ nm}$ (29000), 290 nm (70)

Elementaranalyse:

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.19) Ber.: C 79.37 H 8.88

Gef.: C 79.25 H 8.85

Als zweites Produkt (PGC: $t_R = 11 \text{ min}$) wurde 1-Acetyl-4-methyl-1,5-hexadien (68) (6-Methyl-3,7-octadien-2-on) identifiziert.

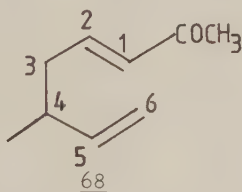
AGC: Säule A; 110° C ; 2.3 kp/cm^2

t_R (68) = 2160 s (93.61% rein)

Säule B; 110° C ; 1.9 kp/cm^2

t_R (68) = 3086 s (99.9% rein)

1-Acetyl-4-methyl-1,5-hexadien (68)



$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.05	d (br.)	3	$-\text{CH}_3$
2.00 - 2.60	komplex	6	3- H_2 ; 4-H
(darin: 2,24	s	(3)	$-\text{COCH}_3$)
4,84 - 5,14	komplex	2	6- H_2
5.50 - 5.90	komplex	1	5-H
6.08	d(dd)	1	1-H; $J_{1,2} = 16.1 \text{ Hz}$; $J_{1,3} = 1.3 \text{ Hz}$; $J_{1,3'} = 0.9 \text{ Hz}$
6.74	ddd	1	2-H; $J_{2,1} = 16.1 \text{ Hz}$; $J_{2,3} = 6.8 \text{ Hz}$; $J_{2,3'} = 7.2 \text{ Hz}$

PFT- ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Zuordnung
19.62	q	$-\text{CH}_3$
26.74	q	$-\text{COCH}_3$
36.93	d	C-4
39.31	t	C-3
113.51	t	C-6
132.49	d	C-5 ⁺
142.84	d	C-1 ⁺
146.24	d	C-2
198.28	s	C=O

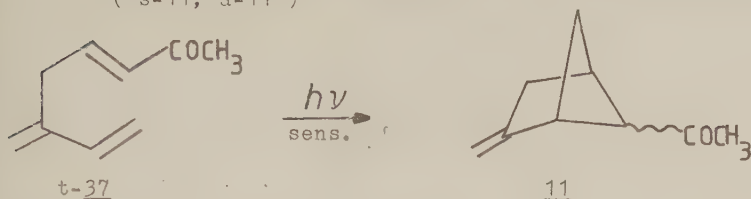
+ Zuordnung unsicher

IR (Film): u.a. 3090 w ($=\text{CH}_2$), 2990 m (CH), 2910 w (CH),
 1695 m, 1675 ss (C=O), 1625 m, 1595 m, 1425 m,
 1395 m, 1365 m, 1210 s, 1170 m, 1035 s, 985 s,
 905 m ($=\text{CH}$), 825 w, 795 w cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e (%) = 138 (0.2, M^+), 123 (2, M^+-CH_3), 109 (2),
 95 (17, M^+-COCH_3), 84 (39), 69 (40),
 55 (100, C_4H_7^+), 43 (44, COCH_3^+).

Bei der dritten Substanz der PGC - Abtrennung ($t_R(\underline{X}) = 27 \text{ min}$)
 handelte es sich um gelbes, polymeres Material, das sich nicht
 in üblicher Weise analysieren ließ.

6.2.6. 5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan, syn- und anti-
(s-11, a-11)



0.52 g (3.82 mmol) Keton 37 in 50 ml Aceton (P_2O_5 dest.) wurden unter N_2 -Atmosphäre durch einen Quarzschacht bestrahlt. Der Fortgang der Photolyse wurde AGC überwacht.

AGC: Säule A; 110°C ; 2.3 kp/cm²

Tab. 22: Verlauf der Photolyse von 37 in Aceton

Verbdg. t_R s Zeit h	1579	1681	1975 s- <u>11</u>	2032 a- <u>11</u>	2147	2603 t- <u>37</u>
0					6.90	93.10
0.5	3.95		67.49	22.64	3.15	2.76
1.0	2.66	0.54	74.30	22.67	1.13	0.51

Nach 1 h wurde die Photolyse abgebrochen, das Aceton über eine Vigreuxkolonne abdestilliert und der Rückstand Kurzweg destilliert (70°C Badtemperatur; 0.02 mm Hg).

Ausb.: ca. 0.36 g (69% d. Th.)

Die isomeren Produkte wurden PGC getrennt. a-11 wurde 2x auf einer Fraktonitrilsäule getrennt. s-11 wurde 1x auf einer Fraktonitrilsäule getrennt und anschließend weiter auf einer DC-Säule gereinigt.

PGC: a) Säule G; 125° C; 105 ml/min He

$$t_R(a-\underline{11}) = 72 \text{ min}$$

$$t_R(s-\underline{11}) = 85 \text{ min}$$

b) Säule O; 100° C; 105 ml/min He

$$t_R(s-\underline{11}) = 35 \text{ min}$$

Die Abtrennung wurde dadurch erschwert, daß die Produkte sich unter den PGC-Bedingungen bereits teilweise umlagerten.

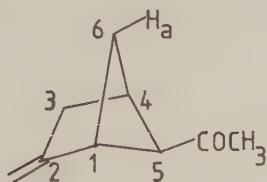
a-11 wurde nach PGC zu 94.46% rein erhalten. Es enthielt noch 2.90% s-11.

AGC: Säule A; 110° C; 1.8 kp/cm²

$$t_R(a-\underline{11}) = 2547 \text{ s (94.46\%)}$$

$$t_R(s-\underline{11}) = 2441 \text{ s (2.90\%)}$$

5 anti- Acetyl-4-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (a-11)



a-11

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.25	t	1	6s-H; J _{6s,6a} = J _{6s,5s} = 7.1 Hz
2.03 - 2.37	komplex	6	(darin:
2.20	s	(3)	-CH ₃
2.26	d (br.)	(1)	6a-H; J _{6a,6s} = 7.1 Hz
2.34	s m. F.K.	(2)	3-H ₂)
2.53	d	1	5s-H; J _{5s,6s} = 7.1 Hz
2.86	d m. F.K.	1	4-H; J _{4,1} = 6.7 Hz
3.22	dd	1	1-H; J _{1,4} = 6.7 Hz; J _{1,6a} = 3 Hz
4.74	s	1	=CH ₂
5.05	s	1	

Das ¹H-NMR-Spektrum von a-11 ist im Allgemeinen Teil (Seite: 27) abgebildet.

Getroffene Zuordnungen wurden durch Entkopplungsversuche abgesichert:

eingestrahlt δ /ppm	beobachtete Veränderungen δ /ppm
1.25 (t, 6s-H)	2.26 (d(br.) $\rightarrow$ s(br.), 6a-H) 2.53 (d $\rightarrow$ s, 5s-H)
3.22 (dd, 1-H)	2.86 (d m. F.K. $\rightarrow$ s(br.), 4-H) 2.26 (d m. F.K. $\rightarrow$ etwas verändert, 6a-H)

IR (1% in CCl_4): u.a. 3070 w ($=\text{CH}_2$), 1705 ss ($\text{C}=\text{O}$), 1675 m ($\text{C}=\text{C}$), 1360 s, 880 ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e (%) = 136 (2, M^+), 93 (46, C_7H_9^+), 77 (36), 43 (100, COCH_3^+), 39 (24).

Elementaranalyse:

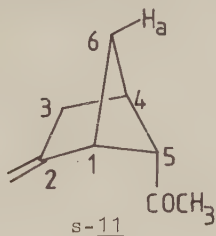
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.19) Ber.: C 79.37 H 8.88
Gef.: C 79.22 H 8.88

s-11 wurde nach PGC zu 98.29% rein erhalten. Es enthielt noch 1.00% a-11.

AGC: Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm²

$t_R(\text{s-11}) = 2019 \text{ s (98.29\%)}$

$t_R(\text{a-11}) = 2061 \text{ s (1.00\%)}$

5 syn-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-11)¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.10	d	1	6s-H; $J_{6s,6a} = 6.7$ Hz
1.69	dq	1	6a-H; $J_{6a,6s} = 6.7$ Hz; $J_{6a,(1,3,4)} = 3$ Hz
2.00	s	3	-CH ₃
2.10	d m. F.K.	1	AB-System 3-H ₂ ; $J_{3,3'} = 14.4$ Hz
2.30	d m. F.K.	1	
2.66	q	1	5a-H
2.85	d m. F.K.	1	4-H
3.25	dt	1	1-H; $J_{1,4} = 6.7$ Hz; $J_{1,(5a,6a)} = 3$ Hz
4.78	s (br.)	1	=CH ₂
5.09	s (br.)	1	

Das ¹H-NMR-Spektrum von s-11 ist im Allgemeinen Teil (Seite:27) abgebildet.

Getroffene Zuordnungen wurden durch Entkopplungsversuche abgesichert:

eingestrahlt δ /ppm beobachtete Veränderungen δ /ppm

1.10 (d, 6s-H)	1.69 (dq $\rightarrow$ q, 6a-H)
3.25 (dt, 1-H)	2.66 (q $\rightarrow$ t, 5a-H)
	2,85 (Signalveränderung, 4-H)

IR (1% in CCl_4): u.a. 3070 w ($=\text{CH}_2$), 1705 ss ($\text{C}=\text{O}$), 1675 m ($\text{C}=\text{C}$),
1360 s, 880 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e (%) = 136 (3, M^+), 93 (52, C_7H_9^+), 77 (43),
43 (100, COCH_3^+), 39 (27).

Elementaranalyse:

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.19)	Ber.:	C	79.37	H	8.88
	Gef.:	C	79.33	H	8.80

6.2.7. 3-Methyl-7-methylen-2-oxabicyclo[3.2.1]oct-3-en (12)



30 μl syn-Keton s-11 und 10 μl NEt_3 wurden in einer Glasampulle (mit Hexamethyldisilazan und NEt_3 konditioniert, mit CH_3OH gereinigt und sorgfältig getrocknet) im Ölbadthermostaten bei 175.0°C 4 h thermolysiert. Die Ampulle wurde im Eisbad abgeschreckt, die Produkte in 2x20 μl n-Pentan aufgenommen und PGC getrennt.

PGC: Säule O; 100°C ; 105 ml/min He

$$t_R (\text{NEt}_3) = 4 \text{ min}$$

$$t_R (\text{12}) = 23 \text{ min}$$

$$t_R (\text{s-11}) = 36 \text{ min}$$

Das Produkt mit $t_R = 23 \text{ min}$ wurde als 12 identifiziert.

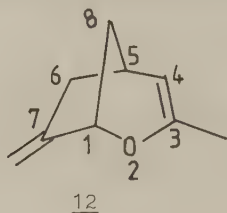
AGC: Säule A; 110°C ; 2.3 kp/cm²

$$t_R (\text{12}) = 1985 \text{ s (99.35\% rein)}$$

$$t_R (\text{X}) = 1909 \text{ s (0.42\%)}$$

$$t_R (\text{s-11}) = 2469 \text{ s (0.23\%)}$$

3-Methyl-7-methylen-2-oxabicyclo[3.2.1]oct-3-en (12)



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.36	dtd	1	8(s?)-H; $J_{8,8'} = 11.5 \text{ Hz}$;
	AB-System		$J(t) = 3.3 \text{ Hz}$; $J(d) = 1.6 \text{ Hz}$
1.65	s (br.)	3	$-\text{CH}_3$
1.87	dd	1	8(a?); $J_{8',8} = 11.5 \text{ Hz}$
2.10	m	1	5-H
2.14	ddt		6-H $^+$; $J_{6,6'} = 14.5 \text{ Hz}$;
	AB-System	2	$J(t) = 2.6 \text{ Hz}$; $J(d) = 5 \text{ Hz}$
2.47	d(m)		6'-H $^+$; $J_{6',6} = 14.5 \text{ Hz}$
4.65	komplex	2	1-H; 4-H
5.01	s (br.)	1	
5.31	s (br.)	1	$=\text{CH}_2$

+ Zuordnung unsicher

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 12 ist im Allgemeinen Teil (Seite: 33) abgebildet.

Entkopplungsversuche:

eingestrahlt δ /ppm

beobachtete Veränderungen δ /ppm

1.36 (dtd, 8-H)

1.87 (dd $\rightarrow$ d, Verlust von J = 11.5 Hz,
8'-H)

2.47 (dm $\rightarrow$ dm', Verlust einer kleineren
Kopplung)

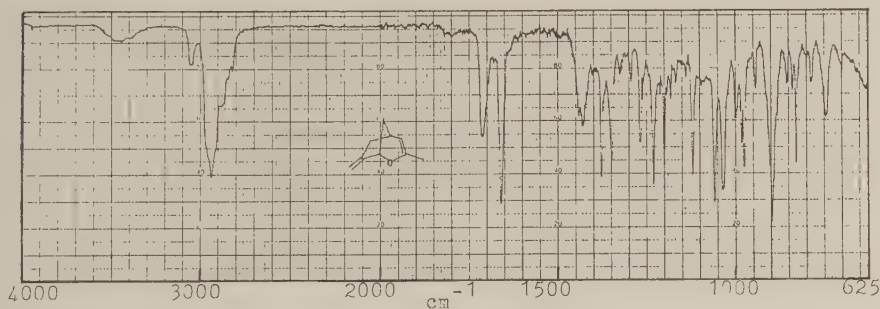
2.47 (d(m), 6-H)

1.87 (dd $\rightarrow$ d, Verlust von J = 2.6 Hz, 8'-H)

2.14 (ddt, Verlust von J = 14,5 Hz, 6-H)

IR (Film): u.a. 3055 w, 2940 s (CH), 1715 m (C=C-O), 1660 s (C=C),
1378 s, 1350 s, 1270 m, 1230 s, 1200 m 1120 s,
1060 s, 1035 s, 975 m, 900 s (=CH), 830 m cm^{-1} .

Abb.11: IR-Spektrum von 12



MS (70 eV): m/e (%) = 136 (22, M^+), 93 (56, C_7H_9^+), 77 (35),
43 (100, COCH_3^+), 39 (33).

Elementaranalyse:

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.19) Ber.: C 79.37 H 8.88

Gef.: C 79.41 H 8.84

6.2.8. Thermolyse von syn- und anti-5-Acetyl-2-methylenbicyclo
[2.1.1] hexan in statischer Gasphase (Kinetik)

Je 8 μl s- bzw. a-11 und 4 μl n-Nonan bzw. n-Dekan als Standard wurden in dem unter Kap. 6.1. beschriebenen statischen System thermolysiert. Als Produkte der Thermolyse traten s-11 bzw. a-11 auf. Zusätzlich bildete sich aus beiden Verbindungen der Enolether 12. Um saure Katalyse des Enolethers zu vermeiden, wurden alle Thermolysen in Gegenwart von 4 μl NEt_3 durchgeführt. Aliquote Proben wurden zu verschiedenen Zeiten in der unter Kap. 6.1. beschriebenen Weise entnommen und in 20 μl Dimethoxyethan (DME) aufgenommen. Von der so erhaltenen Produktlösung wurden jeweils 1 - 2 μl Proben AGC analysiert. Generell wurde Säule A (110°C ; 1.8 kp/cm^2) benutzt. Um sicherzustellen, daß alle Thermolyseprodukte auf dieser Säule erkannt werden können, wurde die Probe mit der höchsten Thermolysetemperatur (175.8°C) und der längsten Thermolysezeit (4 h) auf unterschiedlichen Säulen AGC analysiert. Die folgende Tabelle (Tab. 23) gibt die jeweiligen Konzentrationen und Retentionszeiten der einzelnen Thermolyseprodukte wieder.

Aus Tab. 23 ist ersichtlich, daß neben den bekannten Thermolyseprodukten bei der höchsten Meßtemperatur und längsten Zeit nur noch 3 - 4 nicht identifizierte Nebenprodukte auftraten, die einen Anteil von insgesamt ca. 2 - 3% ausmachten. Neben diesen Produkten trat während der Thermolyse auch noch das acyclische Keton 37 auf.

Tab. 23: AGC-Kontrolle der Thermolyseprodukte von 11 (175.8° C; 4 h)

Säule Beding.	A 110° C; 1.8 kp/cm ²		D 110° C; 1.0 kp/cm ²		E 90° C; 1.0 kp/cm ²		C 100° C; 1.0 kp/cm ²	
Verbg.	t _R	%	t _R	%	t _R	%	t _R	%
<u>12</u>	1960	85.1	1112	86.29	223	82.76	421	82.38
s- <u>11</u>	2443	9.67	1938	8.88	398	13.81	502	9.46
a- <u>11</u>	2525	3.25	1889	3.06	398		515	3.91
t- <u>27</u>	3201	0.53	4747	0.70	752	0.87	636	0.98
	1895	0.41	1178	0.43	435	0.45	409	0.54
	2665	0.29	1938	0.09	597	0.44	541	0.69
	2880	0.74	2759	0.55	683	0.84	580	1.32
					1278	0.84	836	0.72
Prod.	99.99		100.00		100.00		100.0	
Σ /St.	1.27		-		1.18		1.63	

Wie man der Tab.23 entnehmen kann, ist der Anteil gebildeter Nebenprodukte verhältnismäßig gering, so daß die kinetische Auswertung der Thermolyse auf die drei Produkte s-11, a-11 und Enolether 12 beschränkt werden konnte. s-11 und a-11 wurden bei folgenden 7 Temperaturen in statischer Gasphase thermolysiert: 175.8; 163.7; 157.7; 151.7; 133.8; 127.7 und 115.8° C.

Die folgenden Tabellen geben die prozentuale Verteilung der drei Produkte bei den unterschiedlichen Meßtemperaturen und Zeiten wieder. Bei der Auswertung wurde die Summe der Produkte s-11, a-11 und Enolether 12 gleich 100% gesetzt. Zusätzlich auftretende Nebenprodukte werden gesondert aufgeführt. Ihr prozentualer Anteil bezieht sich auf die Gesamtheit aller auftretenden Produkte.

Tab. 25: Thermolyse von a-11 in statischer Gasphase

P₀ = 0,7 Torr, T_{Kor} = 175,8° C

Vorb. Zeit (min)	12	s-11	a-11	L/St
0,0	-	2,83	97,17	-
5,0	14,26	42,37	43,36	2,28
30,0	23,66	49,76	26,58	2,30
50,0	34,98	46,42	18,60	2,29
60,0	38,03	44,51	17,46	2,66
180,0	74,95	18,40	6,65	2,67
240,0	84,25	11,53	4,22	2,53

Zusätzliche Produktpeaks:

Vorb., t _R Zeit (min)	2872 s	3191 s t-32	Rest
0,0	-	-	-
15,0	-	-	0,26 (2 Peaks)
30,0	0,22	0,54	0,70 (3 Peaks)
50,0	0,63	0,73	-
60,0	0,54	0,83	-
180,0	0,86	1,36	-
240,0	1,14	1,61	1,09 (6 Peaks)

Tab. 24: Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase

P₀ = 0,6 Torr, T_{Kor} = 175,8° C

Vorb. Zeit (min)	12	s-11	a-11	L/St
0,0	-	29,15	0,85	-
15,0	10,07	72,93	16,90	1,21
30,0	22,58	58,42	19,00	0,95
60,0	36,59	46,36	17,05	1,49
20,0	58,98	30,02	11,00	1,61
240,0	86,51	10,05	3,45	1,30 ⁺
	± 0,31	± 0,17	± 0,13	± 0,04

+ Mittelwert aus zwei GC Analysen

Zusätzliche Produktpeaks:

Vorb., t _R Zeit (min)	1895 s	2655 s	2880 s	3201 s
0,0	-	0,55	-	-
15,0	0,37	0,44	-	0,19
30,0	0,37	-	-	-
60,0	0,40	0,39	0,40	0,70
120,0	0,36	0,39	0,78	1,12
240,0	0,42	0,27	0,69	0,58

Tab. 27: Thermolyse von a-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.65$ Torr, $T_{kor} = 163.7^\circ \text{C}$

Verb. Zeit (min)	12	s-11	a-11	L/St
15.0	6.78	24.87	68.24	1.72
30.0	11.10	36.56	52.34	1.95
60.0	19.00	47.67	33.33	2.01
120.0	30.22	48.95	20.83	2.16
240.0	50.77	36.62	12.99	2.11
300.0	63.91	27.26	8.83	2.44

Zusätzliche Produktpeaks:

Nur in der 120 und 240 min - Probe wurde ein Produkt (t_{-27} , $t_R = 3187 \text{ s}$) mit 0.4 bzw. 0.5% beobachtet.

Tab. 26: Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.65$ Torr, $T_{kor} = 163.7^\circ \text{C}$

Verb. Zeit (min)	12	s-11	a-11	L/St
15.0	3.90	87.76	8.37	1.64 ⁺
	± 0.28	± 0.15	± 0.12	± 0.26
30.0	8.17	78.64	13.18	1.63
60.0	16.40	65.86	17.74	1.63
120.0	33.40	50.36	16.24	1.67
240.0	51.02	35.91	13.07	1.67
300.0	58.75	30.45	10.80	1.83

+ Mittelwert aus zwei GC-Analysen

Zusätzliche Produktpeaks:

Verb., t_R Zeit (min)	1859 s	2595 s	3125 s t_{-27}
15.0	-	-	-
30.0	0.47	-	-
60.0	0.66	-	-
120.0	0.74	-	-
240.0	0.56	0.38	0.45
300.0	0.57	0.38	0.50

Tab

P₀ = 0.65 Torr, T_{Kor} = 157.7° C

Verb. Zeit (min)	12	s-11	a-11	Σ/St
15.0	3.22	18.00	78.78	2.00
30.0	6.36	26.88	66.77	1.96
45.0	9.12	35.44	55.46	2.09
60.0	10.19	41.97	47.84	2.49
120.0	21.76	50.15	29.39	1.90
180.0	32.27	57.10	10.62	1.78

Zusätzliche Produktpeaks:

Die Produkte, die bei der Thermolyse von s-11 bei 157.7° C auftreten, sind nicht vertreten.

Tab. 28: Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase

P₀ = 0.65 Torr, T_{Kor} = 157.7° C

Verb. Zeit (min)	12	s-11	a-11	Σ/St
15.0	1.94 ± 0.00	92.50 ± 0.19	5.56 ± 0.19	1.40 ⁺ ± 0.05
30.0	4.27 ± 0.18	86.73 ± 0.17	9.02 ± 0.32	1.37 ⁺ ± 0.09
45.0	6.19	81.55	12.26	1.35
60.0	8.62	76.19	15.19	1.25
120.0	14.88	66.54	18.68	1.43
180.0	26.21	56.83	16.96	1.34

Zusätzliche Produktpeaks:

Verb. • t _R Zeit (min)	1879 s	2626 s
15.0	0.41	0.32
30.0	0.52	0.39
45.0	0.54	0.28
60.0	0.55	-
120.0	0.48	0.33
180.0	0.51	0.18

Tab. 31: Thermolyse von a-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.65 \text{ Torr}$, $T_{\text{kor}} = 151.7^\circ \text{C}$

Verb.- Zeit (min)	12	s-11	a-11	I/St
0.0	-	3.20	96.80	-
30.0	3.98	19.15	76.87	2.40
60.0	7.13	30.92	61.95	2.44
120.0	12.45	44.78	42.77	2.43
240.0	22.91	51.62	25.47	2.00
300.0	28.93	50.35	20.72	1.98

Zusätzliche Produktpeaks:

Verb., t_R Zeit (min)	1752 s	2232 s	2420 s	2617s	2943s	3273 s t-37
0.0	-	-	-	-	-	-
30.0	0.59	0.33	0.36	-	-	-
60.0	0.75	0.38	0.49	-	-	-
120.0	0.82	0.45	0.53	0.24	0.09	0.13
240.0	1.04	0.56	0.64	0.31	-	-
300.0	-	-	-	-	0.13	0.24

Tab. 30: Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.65 \text{ Torr}$, $T_{\text{kor}} = 151.7^\circ \text{C}$

Verb.- Zeit (min)	12	s-11	a-11	I/St
0.0	-	99.07	0.93	-
30.0	2.17	91.02	6.81	2.05 ⁺
	± 0.17	± 0.22	± 0.05	± 0.42
90.0	6.86	78.82	14.34	1.80
150.0	10.84	71.76	17.40	1.85
240.0	17.17	63.40	19.42	1.94
360.0	30.67	52.27	17.06	1.31

+ Mittelwert aus zwei GC-Analysen

Zusätzliche Produktpeaks:

Verb., t_R Zeit (min)	1888 s	2643 s	2866 s	3186 s t-37
0.0	-	0.56	-	-
30.0	0.36	0.43	-	-
90.0	0.43	0.43	-	-
150.0	0.37	0.37	-	-
240.0	0.38	0.48	0.16	3.26
360.0	0.48	0.33	0.11	0.12

Tab. 33: Thermolyse von a-11 in statischer Gasphase
P₀ = 0.6 Torr, T_{Kor} = 133.8° C

Verb. Zeit (min)	12	s-11	a-11	Σ/St
0.0	-	2.88 ± 0.10	97.11 ± 0.10	-
60.0	1.43 ± 0.15	9.66 ± 0.12	88.92 ± 0.04	1.63 ± 0.06
120.0	3.23 ± 0.22	15.76 ± 0.22	81.01 ± 0.36	1.81 ± 0.02
240.0	5.22 ± 0.15	25.60 ± 0.22	69.19 ± 0.36	1.92 ± 0.02
360.0	6.77 ± 0.06	33.44 ± 0.09	59.79 ± 0.04	1.75 ± 0.01
480.0	10.41 ± 0.06	39.95 ± 0.09	49.64 ± 0.04	1.89 ± 0.01
960.0	15.32 ± 0.14	51.52 ± 0.20	33.16 ± 0.34	2.07 ⁺ ± 0.02
1740.0	30.18 ± 0.14	51.99 ± 0.20	17.83 ± 0.34	2.01 ⁺ ± 0.02

+ erneute Probeneingabe (4 μl s-11, 2 μl NEt₃, 2 μl n-Dekan)
Es sind jeweils die Mittelwerte zweier GC-Analysen angegeben
(Ausnahme: 120.0, 360.0 und 1740.0 min - Probe).

Zusätzliche Produktpeaks:

In der 1740 min - Probe traten bei folgenden Retentionszeiten (%)

Produkte auf: t_R = 1898 s (0.08), 2413 s (0.05), 2861 s (0.06),

2888 s (0.19), 3212 s (0.16).

Das Produkt mit t_R = 1898 s war zu 0.12% bereits im Startmaterial

Tab. 32: Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase
P₀ = 0.65 Torr, T_{Kor} = 133.8° C

Verb. Zeit (min)	12	s-11	a-11	Σ/St
0.0	-	99.04 ± 0.01	0.26 ± 0.01	-
60.0	0.69 ± 0.15	96.19 ± 0.12	3.12 ± 0.04	2.25 ± 0.06
120.0	1.26 ± 0.22	93.42 ± 0.22	5.31 ± 0.36	2.50 ± 0.02
240.0	3.11 ± 0.06	88.16 ± 0.03	8.74 ± 0.03	1.97 ⁺ ± 0.14
360.0	4.35 ± 0.06	84.30 ± 0.09	11.34 ± 0.12	2.00 ± 0.02
480.0	5.75 ± 0.03	80.59 ± 0.09	13.66 ± 0.12	2.21 ± 0.02
960.0	12.39 ± 0.03	70.12 ± 0.09	17.50 ± 0.12	0.58 ⁺⁺ ± 0.02
1740.0	30.40 ± 0.35	52.86 ± 0.07	16.75 ± 0.41	0.57 ⁺⁺ ± 0.02

+ Mittelwert aus zwei GC-Analysen

++ erneute Probeneingabe (4 μl s-11, 2 μl NEt₃, 2 μl n-Dekan;
Mittelwert aus zwei GC-Analysen)

Zusätzliche Produktpeaks:

Verb., t _R (min)	1922 s	2700 s	3260 s
0.0	-	0.52	-
60.0	0.56 ± 0.11	0.46 ± 0.11	-
120.0	0.51 ± 0.11	0.46 ± 0.11	-
240.0	0.54 ± 0.11	0.39 ± 0.11	-
360.0	0.58 ± 0.11	0.45 ± 0.11	-
480.0	0.58 ± 0.11	0.52 ± 0.11	0.08
1740.0	0.54 ± 0.11	-	0.48

Tab.34: Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase

$$P_o = 0.6 \text{ Torr}, T_{kor} = 127.7^\circ \text{ C}$$

Verb. Zeit (min)	<u>12</u>	s- <u>11</u>	a- <u>11</u>	Σ /St
60.0	1.12	96.25	2.66	1.91
	± 0.04	± 0.11	± 0.05	± 0.01
120.0	1.31	94.76	3.93	2.09
	± 0.02	± 0.06	± 0.05	± 0.04
240.0	2.47	91.86	5.51	1.64
	± 0.10	± 0.13	± 0.13	± 0.04
360.0	3.41	89.42	7.15	1.66
	± 0.01	± 0.37	± 0.36	± 0.03
1440.0	10.44	73.33	16.23	1.98
2880.0	33.97	52.85	13.18	1.78

Mit Ausnahme der 1440.0 und 2880.0 min - Probe sind jeweils die Mittelwerte zweier GC-Analysen angegeben.

Zusätzliche Produkte, die nicht schon als Verunreinigung im Startmaterial vorhanden waren, wurden nicht beobachtet.

Tab. 36: Thermoanalyse von α -11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0,65 \text{ Torr}$, $T_{\text{kor}} = 115,8^\circ \text{ C}$

Verb. Zeit (min)	12	s-11	α -11	I/St
0,0	-	3,15	96,85	-
120,0	0,49 $\pm 0,03$	5,30 $\pm 0,18$	84,23 $\pm 0,21$	1,36 $\pm 0,01$
240,0	0,91 $\pm 0,02$	7,31 $\pm 0,02$	91,79 $\pm 0,04$	1,37 $\pm 0,10$
480,0	1,60 $\pm 0,15$	11,33 $\pm 0,22$	87,08 $\pm 0,36$	1,48 $\pm 0,22$
1440,0	4,36 $\pm 0,08$	24,32 $\pm 0,14$	71,32 $\pm 0,22$	1,32 $\pm 0,12$
2880,0	9,36 $\pm 0,37$	37,18 $\pm 0,18$	53,46 $\pm 0,19$	1,34 $\pm 0,03$
4560,0	15,63 $\pm 0,32$	47,87 $\pm 0,23$	36,52 $\pm 0,10$	1,26 $\pm 0,03$

Zusätzlich auftretende Produkte wurden nicht festgestellt.

Tab. 35: Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0,6 \text{ Torr}$, $T_{\text{kor}} = 115,8^\circ \text{ C}$

Verb. Zeit (min)	12	s-11	α -11	I/St
0,0	-	99,10	0,90	-
120,0	0,15	98,28 $\pm 0,05$	1,58 $\pm 0,05$	1,73 $\pm 0,05$
240,0	0,40	97,44 $\pm 0,04$	2,16 $\pm 0,03$	1,86 $\pm 0,04$
480,0	0,83 $\pm 0,07$	95,92 $\pm 0,24$	3,26 $\pm 0,14$	1,93 $\pm 0,05$
1440,0	2,33 $\pm 0,06$	90,37 $\pm 0,09$	7,31 $\pm 0,14$	1,98 $\pm 0,04$
2880,0	4,61 $\pm 0,29$	84,13 $\pm 0,33$	11,26 $\pm 0,03$	1,99 $\pm 0,07$
4320,0	9,68	77,30	12,98	1,19

Zusätzliche Produktpeaks:

Verb., t_R Zeit (min)	1908 s	2675 s
0,0	-	0,43
120,0	0,55	0,47
240,0	0,53	0,42
480,0	0,68	0,34
1440,0	0,60	-

Um zu zeigen, daß der Enolether 12 sich in dem untersuchten Temperaturbereich irreversibel aus den Bicyclen 11 bildet, wurden 4 μ l s-11, 4 μ l n-Heptan und 4 μ l NEt_3 bei 175.8°C 17 h und 43 h thermolysiert. Die auftretenden Produkte sind in ihrer prozentualen Zusammensetzung in Tabelle 37 aufgeführt.

Tab. 37: Langzeitthermolyse von s-11 in statischer Gasphase

$$P_o = 0.65 \text{ Torr}, T_{\text{kor}} = 175.8^\circ \text{C}$$

t_R	Produkt	0 h	17 h	43 h
1900 s	-	-	0.41	0.30
1968 s	<u>12</u>	-	98.02	97.38
2444 s	s- <u>11</u>	99.29	1.28	0.43
2514 s	a- <u>11</u>	0.71	-	-
2659 s	-	-	-	0.32
2886 s	-	-	1.20	1.57
Σ/St	n-C ₇		1.35	1.19

Aus den vorangehenden Thermolyseergebnissen kann man den Schluß ziehen, daß unser Dreikomponentensystem mit einem kinetischen Schema beschrieben werden kann, in dem zwei Komponenten durch eine reversible Reaktion 1. Ordnung ein Gleichgewicht bilden und jede dieser beiden Komponenten irreversibel zu einem dritten Produkt abreagiert. Da die beobachtete Annäherung an das syn-anti-Gleichgewicht relativ schnell erfolgt, die Bildung des Enolethers demgegenüber langsamer ist, wurde zunächst die Zunahme des Enolethers unter Vernachlässigung des vorgelagerten Gleichgewichtes als irreversible Reaktion 1. Ordnung behandelt. Unter diesen

Voraussetzungen wurde die Zunahme des Enolethers nach der Gleichung $\ln a/a-x = kt$ (mit a = Anfangskonzentration $s_{-11} + a_{-11}$, x = Konzentration des Enolethers 12 zur Zeit t) berechnet. In Tabelle 38 sind die nach der "least-squares"-Methode ermittelten k -Werte für die jeweiligen Temperaturen zusammengestellt. Angegebene Fehlergrenzen wurden durch Standardabweichung ermittelt.

Tab. 38 : k -Werte für die Bildung des Enolethers 12 aus $s_{-11} + a_{-11}$
(berechnet als irreversible Reaktion 1.Ordnung)

$T/^\circ\text{C}$	$k_s \times 10^7 / \text{s}^{-1}$	$k_a \times 10^7 / \text{s}^{-1}$
115.8	2.727 ± 0.040 5 Werte $R = - 0.99967$	6.120 ± 0.212 6 Werte $R = - 0.99762$
127.7	12.02 ± 0.35 4 Werte $R = - 0.99915$	
133.8	23.23 ± 0.66 6 Werte $R = - 0.99841$	35.96 ± 2.31 7 Werte $R = - 0.98983$
151.7	170.0 ± 16.7 5 Werte $R = - 0.98583$	182.4 ± 4.9 5 Werte $R = - 0.99890$
157.7	222.9 ± 9.6 5 Werte $R = - 0.99724$	358.2 ± 12.9 5 Werte $R = - 0.99742$
163.7	489.3 ± 19.1 6 Werte $R = - 0.99772$	528.1 ± 29.4 6 Werte $R = - 0.00386$
175.8	1389.3 ± 49.7 5 Werte $R = - 0.99808$	1250 ± 9 5 Werte $R = - 0.99990$

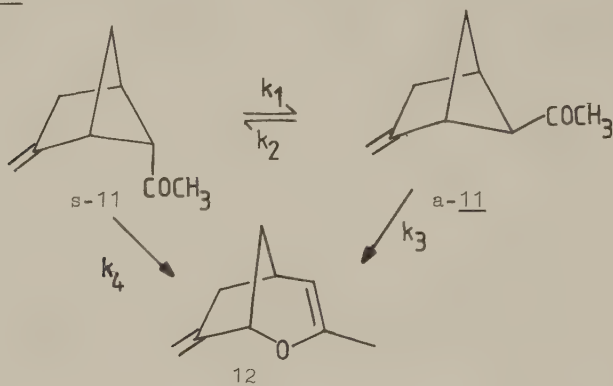
Für die in Tabelle 38 aufgeführten k_s und k_a - Werte wurden über eine "least-squares"-Rechnung die folgenden Arrheniusgleichungen ermittelt:

$$\lg (k_s/s^{-1}) = (13.59 \pm 0.38) - (35.81 \pm 0.73)/\theta$$

$$\lg (k_a/s^{-1}) = (11.32 \pm 0.30) - (31.20 \pm 0.59)/\theta$$

Das kinetische Schema der Thermolyse von 11 kann wie folgt dargestellt werden:

Schema 6:



Mit k_1 wird die Isomerisierung von s-11 zu a-11, mit k_2 die Rückreaktion bezeichnet. Die Umlagerung von a-11 zum Enolether 12 ist mit k_3 , von s-11 mit k_4 gekennzeichnet. Die Bestimmung der individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_4 erfolgte durch rechnerische Simulation des kinetischen Schemas durch numerische Iteration nach Runge-Kutta. Die Differentialgleichungen der folgenden Subroutine des Rechenprogrammes beschreiben das zu Grunde liegende kinetische Schema:

```
SUBROUTINE FCT (Y,DERY,RATE)
DIMENSION Y(3),DERY(3), RATE(4)
DERY(1)=RATE(2)*Y(2)-(RATE(1)+RATE(4))*Y(1)
DERY(2)=RATE(1)*Y(1)-(RATE(2)+RATE(3))*Y(2)
```

$$\text{DERY}(3) = \text{RATE}(3) \times Y(2) + \text{RATE}(4) \times Y(1)$$

$$\text{RATE}(1) = k_1, \text{RATE}(2) = k_2, \text{RATE}(3) = k_3, \text{RATE}(4) = k_4, Y(1) = s_{-11}, Y(2) = a_{-11}, Y(3) = \underline{12}.$$

Für k_1, k_2, k_3 und k_4 wurden abgeschätzte Werte eingesetzt.

(Es wurde jeweils unter Annahme einer irreversiblen Reaktion 1. Ordnung für einen zeitlich frühen Meßpunkt ein k -Wert errechnet. Je nach Startmaterial resultierte hieraus ein Schätzwert für k_1 und k_2 . Die Schätzwerte für k_3 und k_4 erhielt man durch Wahl eines späten Meßpunktes bzw. durch die in Tabelle 38 angeführten k_s (k_4) und k_a (k_3) -Werte.) So berechnete Werte wurden mit den experimentell bestimmten Konzentrationen verglichen. Die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten wurden solange variiert bis eine möglichst genaue Übereinstimmung der rechnerischen Werte mit den experimentellen Daten vorlag (Minimalwert für die Summe der Fehlerquadratabweichungen).

Im folgenden sind die so optimierten k -Werte für die jeweilige Temperatur angeführt. Die berechneten Werte und experimentellen Konzentrationen sind sich gegenübergestellt. Neben diesen Werten ist ihre jeweilige Abweichung (ber. - exp.) aufgelistet.

$$s^{-1}$$

$$\begin{aligned} k_1 &= 0.342E-3 \\ k_2 &= 0.846E-3 \\ k_3 &= 0.150E-3 \\ k_4 &= 0.142E-3 \end{aligned}$$

$$T = 175.6^\circ \text{C}$$

<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
42.37	42.93	0.56	43.36	45.01	1.65	14.26	12.05	-2.21
49.76	50.28	0.52	26.58	26.89	0.31	23.66	22.84	-0.82
46.42	46.38	-0.04	18.60	18.50	-0.10	34.98	35.12	0.14
44.51	43.12	-1.39	17.46	16.38	-1.08	38.03	40.50	2.47
[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ
<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
72.93	72.71	-0.22	16.90	15.61	-1.29	10.07	11.69	1.62
58.42	59.28	0.86	19.00	18.32	-0.68	22.58	22.40	-0.18
46.36	44.15	-2.21	17.05	15.73	-1.32	36.59	40.12	3.53

$$s^{-1}$$

$$\begin{aligned} k_1 &= 0.112E-3 \\ k_2 &= 0.320E-3 \\ k_3 &= 0.669E-4 \\ k_4 &= 0.472E-4 \end{aligned}$$

$$T = 163.7^\circ \text{C}$$

<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
24.87	24.17	-0.70	68.24	70.42	2.18	6.78	5.41	-1.37
36.56	37.20	0.64	52.34	52.41	0.07	11.10	10.40	-0.70
47.67	48.32	0.65	33.33	32.59	-0.74	19.00	19.09	0.09
48.95	47.90	-1.05	20.83	18.80	-2.03	30.22	33.30	3.08
36.62	34.23	-2.39	12.99	11.53	-1.46	50.77	54.24	3.47
27.26	28.41	1.64	8.83	9.52	0.69	63.91	62.07	-1.84
[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ
<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
87.76	87.63	-0.13	8.37	8.27	-0.10	3.90	4.11	0.21
78.64	78.84	0.20	13.18	12.88	-0.30	8.17	8.28	0.11
65.86	66.89	1.03	17.74	18.65	0.91	16.40	16.53	0.13
50.36	52.81	2.45	16.24	16.73	0.49	33.40	30.48	-2.92
35.91	35.82	-0.09	13.07	11.96	-1.11	51.02	52.22	1.20
30.45	29.68	-0.77	10.80	9.93	-0.87	58.75	60.39	1.64

$T = 151.7^{\circ}C$
 $k_1 = 0.698E-4$
 $k_2 = 0.195E-3$
 $k_3 = 0.374E-4$
 $k_4 = 0.212E-4$

<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
18.00	17.23	-0.77	78.78	79.71	0.93	3.22	3.06	-0.16
26.88	28.09	1.21	66.77	65.98	-0.79	6.36	5.94	-0.42
35.44	36.05	0.61	55.46	55.36	-0.10	9.12	8.59	-0.53
41.97	41.81	-0.16	47.84	47.14	-0.70	10.19	11.05	0.86
50.13	51.60	1.51	29.39	28.71	-0.68	21.76	19.63	-2.13
57.10	51.78	-5.32	10.62	21.31	10.69	32.27	26.91	-5.36
[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ
<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
92.50	92.20	-0.30	5.56	5.93	0.37	1.94	1.88	-0.06
86.73	86.30	-0.43	9.02	9.86	0.84	4.27	3.85	-0.42
81.55	81.43	-0.12	12.26	12.74	0.48	6.19	5.83	-0.36
76.19	77.36	1.17	15.19	14.83	-0.36	8.62	7.81	-0.81
66.54	66.04	-0.50	18.68	18.41	-0.27	14.88	15.54	0.66
56.83	58.73	1.90	16.96	18.48	1.52	26.21	22.79	-3.42

$T = 151.7^{\circ}C$
 $k_1 = 0.402E-4$
 $k_2 = 0.111E-3$
 $k_3 = 0.225E-4$
 $k_4 = 0.122E-4$

<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
19.15	19.11	-0.04	76.87	77.19	0.32	3.98	3.70	-0.28
30.92	30.60	-0.32	61.95	62.34	0.39	7.13	7.06	-0.07
44.78	44.07	-0.71	42.77	43.00	0.23	12.47	12.93	0.48
51.62	51.72	0.10	25.47	25.71	0.24	22.91	22.57	-0.34
50.35	51.41	1.06	20.72	21.84	1.12	28.93	26.76	-2.17
[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ
<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
91.02	91.05	0.03	6.81	6.74	-0.07	2.17	2.21	0.04
78.82	79.34	0.52	14.34	13.86	-0.48	6.86	6.80	-0.06
71.76	71.45	-0.31	17.40	17.17	-0.23	10.84	11.38	0.54
63.40	63.33	-0.07	19.42	18.66	-0.76	17.17	18.00	0.83
52.27	55.73	3.46	17.06	18.06	1.00	30.67	26.21	-4.46

$k_1 = 0.7103 \cdot 5^{-1}$
 $k_2 = 0.2093 \cdot 4$
 $k_3 = 0.4152 \cdot 5$
 $k_4 = 0.1952 \cdot 5$

$T = 133.8^\circ \text{C}$

<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
9.66	9.89	0.23	88.92	88.69	-0.23	1.43	1.42	-0.01
15.76	15.86	0.10	81.01	81.36	0.25	3.23	2.78	-0.45
25.60	25.77	0.17	69.19	68.92	-0.27	5.22	5.31	0.09
33.44	33.42	-0.02	59.79	58.95	-0.84	6.77	7.64	0.87
39.95	39.29	-0.66	49.64	50.93	1.30	10.41	9.79	-0.62
51.52	51.21	-0.31	33.16	31.64	-1.52	15.32	17.16	1.84
51.99	52.98	0.99	17.83	20.20	2.37	30.18	26.82	-3.36
[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ
<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
96.19	96.07	-0.12	3.12	3.22	-0.10	0.69	0.71	-0.02
93.42	93.31	-0.11	5.31	5.26	-0.05	1.26	1.44	0.18
88.16	88.45	0.29	8.74	8.63	-0.11	3.11	2.92	-0.19
84.30	84.37	0.07	11.34	11.24	-0.10	4.35	4.43	0.08
80.59	80.80	0.21	13.66	13.24	-0.22	5.75	5.96	0.21
70.10	70.63	0.53	17.50	17.32	-0.18	12.39	12.06	-0.33
52.86	60.57	7.71	16.75	17.94	1.19	30.40	21.49	-8.91

$k_1 = 0.4122 \cdot 5^{-1}$
 $k_2 = 0.1182 \cdot 4$
 $k_3 = 0.2032 \cdot 5$
 $k_4 = 0.1382 \cdot 5$

$T = 127.7^\circ \text{C}$

<u>s-11</u>			<u>a-11</u>			<u>12</u>		
96.25	97.29	1.04	2.66	2.21	-0.45	1.12	0.50	-0.62
94.76	95.50	0.74	3.93	3.49	-0.44	1.31	1.01	-0.30
91.86	92.19	0.33	5.51	5.77	0.26	2.47	2.04	-0.43
89.42	89.18	-0.24	7.15	7.74	0.59	3.41	3.08	-0.33
73.33	71.04	-2.29	16.23	16.33	0.10	10.44	12.63	2.19
[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ	[exp]	[ber]	Δ

Für die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_4 wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die folgenden Arrheniusgeraden ermittelt:

$$\lg (k_1/s^{-1}) = (12.58 \pm 0.16) - (33.01 \pm 0.30)/\theta$$

$$\lg (k_2/s^{-1}) = (12.62 \pm 0.06) - (32.20 \pm 0.11)/\theta$$

$$\lg (k_3/s^{-1}) = (11.68 \pm 0.53) - (31.76 \pm 1.01)/\theta$$

$$\lg (k_4/s^{-1}) = (13.36 \pm 0.51) - (35.43 \pm 0.98)/\theta$$

Angegebene Fehler sind Standardabweichungen der Arrheniusgeraden. Fehler in den individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_4 gehen hier nicht ein.

Zur Kontrolle der Massenbilanz wurde den Thermolysen von 11 ein in diesem Temperaturbereich inerter Standard (n-Nonan bzw. n-Dekan) zugesetzt. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der $\Sigma P/St$ -Verhältnisse der einzelnen Thermolysen mit den zugehörigen Standardabweichungen aufgeführt.

Tab. 39: Mittelwerte der $\Sigma P/St$ -Verhältnisse der Thermolyse von 11

T °C	s- <u>11</u> Startm.	a- <u>11</u> Startm.
175.8	1.311 $\pm$ 0.257 (19.6%)	2.453 $\pm$ 0.186 (7.6%)
163.7	1.678 $\pm$ 0.075 (4.5%)	2.065 $\pm$ 0.241 (11.7%)
157.7	1.366 $\pm$ 0.063 (4.7%)	2.034 $\pm$ 0.246 (12.1%)
133.8	1.868 $\pm$ 0.152 (8.1%)	2.185 $\pm$ 0.215 (9.8%)
127.7	1.842 $\pm$ 0.180 (9.8%)	
115.8	1.356 $\pm$ 0.070 (5.1%)	1.777 $\pm$ 0.303 (17.1%)

Der Tabelle 39 ist zu entnehmen, daß das $\Sigma P/St$ -Verhältnis innerhalb einer Thermolyse einer erheblichen Streuung unterworfen ist. Bei Substanzverlust sollte das $\Sigma P/St$ -Verhältnis kontinuierlich kleiner werden, je weiter die Thermolyse fortschreitet. Dies ist aber nicht der Fall. Die große Streuung sollte daher eher auf analytische Ungenauigkeit zurückzuführen sein. So zeigt sich bei der Betrachtung des $\Sigma P/St$ -Verhältnisses einer Thermolyseprobe, die zweimal GC gespritzt wurde, daß in der Regel ein Fehler von 2 - 3% auftritt. Einige Proben weisen aber auch Abweichungen von 10 - 20% auf.

Wie die Kontrollversuche zeigten, reagieren s-11 und a-11 ausschließlich zum Enolether 12 ab. Hydrolyse des entstandenen Enolethers 12 sollte zu Produkten führen, die nicht mehr analytisch erfaßt werden können. Die Streuung der $\Sigma P/St$ -Werte

ließe sich in dieser Weise erklären. Gegen diese Annahme spricht aber, daß die Bildung von 12 sich recht gut mit einer Reaktion 1.Ordnung (siehe Seite 147) beschreiben läßt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich aus der Betrachtung des $\Sigma P/St$ -Verhältnisses keine eindeutigen Hinweise darauf ergeben, daß bei der Thermolyse von 11 heterogene Prozesse eine Rolle spielen. Die Aussagekraft der aus den Thermolysen von 11 gewonnenen Daten sollte aber auf Grund der relativ großen analytischen Fehler mit gewissen Reservationen betrachtet werden.

6.2.9 Strömungspyrolyse von s-11

Je 4 μ l Keton s-11 wurden durch ein Septum unter ziehendem Vakuum (0.001 mm Hg) in ein beheiztes waagerechtes Quarzrohr (l = 50 cm, ϕ = 2 cm) gespritzt. Die entstandenen Produkte wurden in eine N₂(l)-gekühlte Vorlage kondensiert. Zur Vermeidung katalytischer Effekte wurde die Apparatur bei der jeweiligen Meßtemperatur zuvor durch Passieren von 4x50 μ l NEt₃ konditioniert. Es wurde bei 400°, 500° und 600° C thermolysiert. Die Produkte wurden jeweils in etwa 20 μ l n-Heptan aufgenommen und AGC analysiert. Für die Reaktionstemperatur 400° C ist in Tabelle 40 die prozentuale Verteilung der einzelnen Produkte mit den zugehörigen Retentionszeiten aufgelistet.

Tab. 40: Strömungspyrolyse von s-11 bei 400° C und 0.001 mm Hg

t_R^a	%	Zuordnung
1903 s	0.52	b)
1957 s	69.26	<u>12</u>
2426 s	0.33	s- <u>11</u>
2497 s	0.11	a- <u>11</u>
2837 s	1.23	b)
2860 s	3.16	b)
3109 s	5.73	b)
3188 s	19.66	t- <u>37</u>

a) AGC: Säule A; 110° C; 1.8 kp/cm²

b) nicht identifizierte Nebenprodukte

Bei höheren Reaktionstemperaturen traten größtenteils nur Produkte mit wesentlich kürzeren Retentionszeiten als 1900 s auf.

6.2.10. Thermolyse von 3-Methyl-7-methylen-2-oxabicyclo[3.2.1]-oct-3-en (12) in der Gasphase

5 μ l Enolether 12, 5 μ l n-Nonan und 2 μ l NET_3 wurden in dem unter Kap. 6.1. beschriebenen statischen System bei 175.8°C thermolysiert. Aliquote Teile wurden zu verschiedenen Zeiten in der in Kap. 6.1. beschriebenen Weise entnommen, in ca. 20 μ l n-Heptan aufgenommen und AGC analysiert. Die prozentuale Verteilung der Produkte ist in Tabelle 41 dargestellt. Zur Analyse wurde Säule A (110°C ; 1.8 kp/cm^2) verwendet.

Tab.41: Thermolyse von 12 in statischer Gasphase

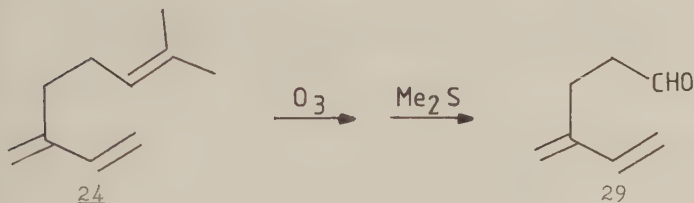
$$P_0 = 0.6 \text{ Torr}, T_{\text{kor}} = 175.8^\circ \text{C}$$

Zeit min t_R s	Verb.	0.0	240.0	360.0	480.0
1957	<u>12</u>	99.68	98.87	98.57	98.43
2426	s- <u>11</u>	-	0.32	0.32	0.39
2497	a- <u>11</u>	-	-	-	-
1895		0.32	0.31	0.32	0.32
2891		-	0.50	0.75	0.86
Σ/St	Nonan		1.31	1.37	1.31

Aus diesen Thermolyseergebnissen kann man den Schluß ziehen, daß für den Temperaturbereich $115.8 - 175.8^\circ \text{C}$, der Bereich, in dem die Bicyclen 11 thermolysiert wurden, die Bildung des Enolethers 12 aus den Bicyclen 11 irreversibel und damit kinetisch kontrolliert ist. Die Bildung von Folgeprodukten aus dem entstandenen Enolether 12 kann in diesem Temperaturbereich weitgehend ausgeschlossen werden. Die Thermolyse von 12 bestätigt die in Kap. 6.2.8. gemachten Annahmen über das kinetische Schema der Thermolyse von von s-11 und a-11.

6.3. Synthese von syn- und anti-5-Methoxy-2-methylenbicyclo-
[2.1.1]hexan (47)

6.3.1. 4-Methylen-5-hexenal (29) ⁴¹⁾



In eine auf unter -70°C gekühlte Lösung von 32.0 g (ca. 0.165 mol) β -Myrcen (24) (ca. 70%; Firma Aldrich) in 100 ml abs. Methanol wurden innerhalb 7.5 h 7.9 g (0.165 mol) Ozon eingeleitet. Die noch kalte Reaktionsmischung wurde kurze Zeit mit O_2 gespült. Danach wurden 19.0 g (0.306 mol) Dimethylsulfid zugesetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch unter vorsichtigem Schütteln auf RT erwärmen. Nach weiterem Stehen bei RT (1.5 h) wurde die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer auf ca. 1/3 Volumen eingengt, der Rückstand in 150 ml Ether aufgenommen und mit 3x50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde Kurzweg destilliert (Bei fraktionierter Destillation im Vakuum polymerisierte ein größerer Anteil an Produkt.). Als Rohprodukt wurden 16.34 g Substanz aufgefangen.

Das Rohprodukt enthielt laut AGC neben Myrcen ca. 70% 29.

Ausb.: ca. 11.4 g (63% d. Th.)

AGC: Säule A; 110°C ; 2.3 kp/cm^2

$$t_R(\text{ 24 }) = 1065 \text{ s}$$

$$t_R(\text{ 29 }) = 1601 \text{ s}$$

In den weiteren Reaktionen wurde das so erhaltene Produktgemisch

ohne weitere Reinigung eingesetzt. Für ein sauberes ^1H -NMR-Spektrum wurde eine kleine Menge PGC getrennt.

PGC: Säule L; 90°C ; 110 ml/min N_2

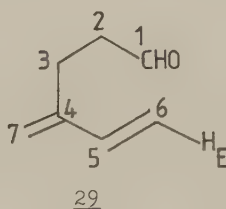
$$t_{\text{R}}(\underline{29}) = 12 \text{ min}$$

Die Reinheit dieser Probe wurde durch AGC der ^1H -NMR-Lösung bestimmt:

AGC: Säule B; 130°C ; 1.2 kp/cm 2

$$t_{\text{R}}(\underline{29}) = 922 \text{ s (98.73 rein)}$$

4-Methylen-5-hexenal (29)

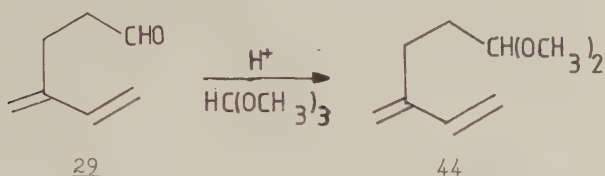


^1H -NMR-Spektrum (80 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.60	enges m m. F.K.	4	2- H_2 ; 3- H_2
4.91 - 5.44	komplex (darin:	4	
5.00	m	2	7- H_2
5.05	m		
5.10	d m. F.K.	1	6E-H (teilweise verdeckt)
5.25	d m. F.K.	1	6Z-H; $J_{6Z,5} = 17.6 \text{ Hz}$
6.40	ddd	1	5-H; $J_{5,6Z} = 17.6 \text{ Hz};$ $J_{5,6E} = 10.5 \text{ Hz}; J(\text{d}) \sim 1 \text{ Hz}$
9.82	t		1-H; $J(\text{t}) \sim 1.5 \text{ Hz}$

6.3.2. 1,1-Dimethoxy-4-methylen-5-hexen (44)

(4-Methylen-5-hexenaldimethylacetal)

a) Umsetzung von 29 mit Orthoameisensäuretrimethylester

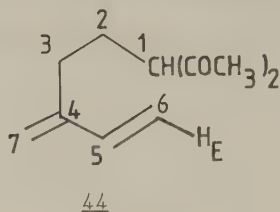
10.0 g (90.8 mmol) Aldehyd 29, 9.6 g (90.5 mmol) Orthoameisensäuretrimethylester und 1.0 g wasserfreier Dovex-Jonenaustauscher (mit 6x100 ml 10% H_2SO_4 aktiviert, 3 d an der Luft und 1 d über CaCl_2 im Vakuum getrocknet) wurden 5 h bei RT in 100 ml abs. Methanol gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 100 ml Ether verdünnt und vom Jonenaustauscher filtriert. Das Filtrat wurde über Kieselgel (5 cm x Ø 2 cm) chromatographiert und mit 50 ml Ether nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand unter Zusatz von 1.0 g K_2CO_3 im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausb.: 9.43 g (66.5% d. Th.)

Sdp.: 71 - 73° C/14 mm Hg

Ein kleine Probe wurde PGC gereinigt.

PGC: Säule H; 110° C; 125 ml/min N_2 t_R (44) = 10 minAGC: Säule A; 140° C; 2.3 kp/cm² t_R (44) = 1189 s (99.93% rein)

1,1-Dimethoxy-4-methylen-5-hexen (44)¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.63 - 1.96	m	2	2-H ₂
2.10 - 2.43	m	2	3-H ₂
3.32	s	6	-OCH ₃
4.40	t	1	1-H; J _{1,2} = 5.6 Hz
5.00	s (br.)		7-H ₂
5.08	d m. F.K.	4	6E-H; J _{6E,5} = 10.6 Hz
5.23	d m. F.K.		6Z-H; J _{6Z,5} = 17.5 Hz
6.38	dd m. F.K.	1	5-H; J _{5,6Z} = 17.5 Hz; J _{5,6E} = 10.6 Hz

PFT-¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃)

δ/ppm	Signalform	Zuordnung
26.25	t	C-2 ⁺
31.11	t	C-3 ⁺
52.73	q	-OCH ₃
104.29	d	C-1
113.29	t	C-7 ⁺⁺
115.72	t	C-6 ⁺⁺
138.75	d	C-5
145.76	s	C-4

+, ++ Zuordnung unsicher

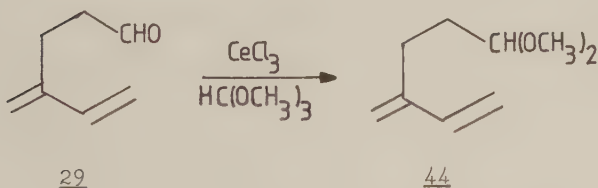
IR (2% in CCl_4): u.a. 3080 w ($=\text{CH}_2$), 2930 m (CH), 2820 m ($-\text{OCH}_3$),
1590 m ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$), 1125 s (C-O-C),
1055 s (C-O), 990 m, 900 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e (%) = 156 (0.2, M^+), 141 (0.5, M^+-CH_3) 124 (16,
 $\text{M}^+-\text{CH}_2\text{OH}$), 93 (55, $(124)^+-\text{OCH}_3$), 75 (100,
 $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2^+$), 67 (22, C_5H_7^+), 58 (30), 53 (11,
 C_4H_5^+), 41 (41).

Elementaranalyse:

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156.23)	Ber.:	C	69.19	H	10.32
	Gef.:	C	69.21	H	10.28

b) Umsetzung von 29 mit Orthoameisensäuretrimethylester in Gegen-
wart von von Certrichlorid

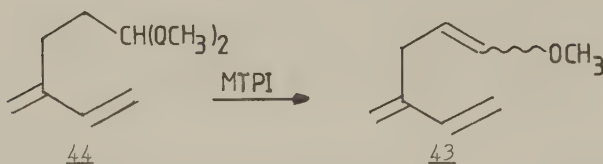


35.0 g (0.33 mol) Orthoameisensäuretrimethylester wurden in
120 ml abs. Methanol gelöst. Unter Rühren wurden 16.73 g
(47.2 mmol) $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zugegeben. Die Reaktionsmischung verfärbte
sich leicht gelblich. Nach Zugabe von 4.72 g (42.9 mmol) Aldehyd
29 wurde 0.5 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in
950 ml 5% wässrige NaHCO_3 -Lsg. gegossen. Die wässrigen Phasen
wurden mit 5x100 ml Ether sorgfältig extrahiert. Die gesammelten
org. Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsver-
dampfer eingeengt. Der Rückstand wurde in 100 ml Ether aufgenom-
men und über eine 10 cm hohe Al_2O_3 -Säule (Aktivitätsstufe: neutral)

chromatographiert. Es wurde mit 1x100 ml und 1x50 ml Ether nachgewaschen. Das Eluat wurde erneut eingengt und der Rückstand wie oben beschrieben destilliert.

Ausb.: 6.56 g (98% d. Th.)

6.3.3. 1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien (43)



a) Darstellung von Methyltriphenoxyphosphoniumjodid (MTPI) ^{53d)}

62.26 g (0.211 mol) Triphenylphosphit und 36.48 g (0.257 mol) Methyljodid wurden in einem 250 ml Dreihlaskolben unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Der Kolben wurde in ein auf $90^\circ C$ erwärmtes Ölbad gesetzt. Die Badtemperatur wurde über 8 h langsam auf $125^\circ C$ erhöht. Bei dieser Temperatur wurde 14 h gerührt. Nach Abkühlung wurden 100 ml absoluter Ether in den Reaktionskolben gegeben. Das dunkle, zähe Öl wurde mit einem Spatel angeritzt. Hierbei erstarrte es zu einer kristallinen Masse. Die kristalline Masse wurde möglichst fein zerkleinert und sehr sorgfältig mit Essigester (P_2O_5 dest.) unter N_2 -Atmosphäre gewaschen. Der Rückstand wurde 4 h bei $50^\circ C/0.001$ mm Hg getrocknet.

Ausb.: 88.31 g (93% d. Th.)

b) Umsetzung von MTPI mit 4-Methylen-5-hexenal dimethylacetal (44)

Zu einer unter N_2 -Atmosphäre gerührten Suspension von 18.6 g (41.2 mmol) MTPI in 50 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA; CaH_2 dest.) wurden 2.20 g (14.1 mmol) Acetal 44 gegeben. Diese Reaktionsmischung wurde 1.5 h bei $90^\circ C$ Badtemperatur gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde in 100 ml 10% wässrige KOH gegossen. Etwa weitere 70 ml wässrige KOH wurden bis zum Auftreten einer Trübung zugegeben. Es wurde mit 4x50 ml Cyclohexan extrahiert. Die org. Phasen wurden mit 1x20 ml 10% KOH, 3x20 ml H_2O gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bei RT und Kurzweg-Destillation des Rückstandes ($60^\circ C$ Badtemperatur/0.01 mm Hg) wurden 1.53 g Rohprodukt aufzufangen. Das analytische Gaschromatogramm wies 3 Hauptprodukte auf, die als Phenol, cis- und trans-1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien (43) identifiziert wurden. Die isomeren Ether c-43 und t-43 traten im Verhältnis von 1 : 1 auf.

AGC: Säule B; $110^\circ C$; 1.2 kp/cm²

$$t_R(c-\underline{43}) = 1044 \text{ s}$$

$$t_R(t-\underline{43}) = 1148 \text{ s}$$

$$t_R(\text{Phenol}) = 1235 \text{ s}$$

Ausb.: ca. 0.91 g (52% d. Th.)

Die isomeren Ether wurden durch zweimaliges PGC getrennt.

PGC: a) Säule M; $100^\circ C$; 120 ml/min N_2

$$t_R(c-\underline{43}) = 33 \text{ min}$$

$$t_R(t-\underline{43}) = 36 \text{ min}$$

b) Säule I; $100^\circ C$; 120 ml/min N_2

$$t_R(c-\underline{43}) = 13 \text{ min}$$

$$t_R(t-\underline{43}) = 15 \text{ min}$$

Die Reinheit der isomeren Ether 43 wurde AGC bestimmt.

cis-1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien (c-43)

AGC: a) Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm^2

$$t_R(\text{c-}\underline{43}) = 1269 \text{ s (99.62\% rein; 0.39\% t-}\underline{43}\text{)}$$

b) Säule B; 110° C; 1.2 kp/cm^2

$$t_R(\text{c-}\underline{43}) = 1148 \text{ s}$$

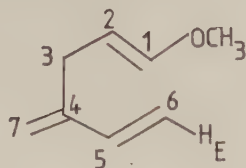
trans-1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien (t-43)

AGC: a) Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm^2

$$t_R(\text{t-}\underline{43}) = 1182 \text{ s (95.62\% rein; 0.69\% c-}\underline{43}\text{)}$$

b) Säule B; 110° C; 1.2 kp/cm^2

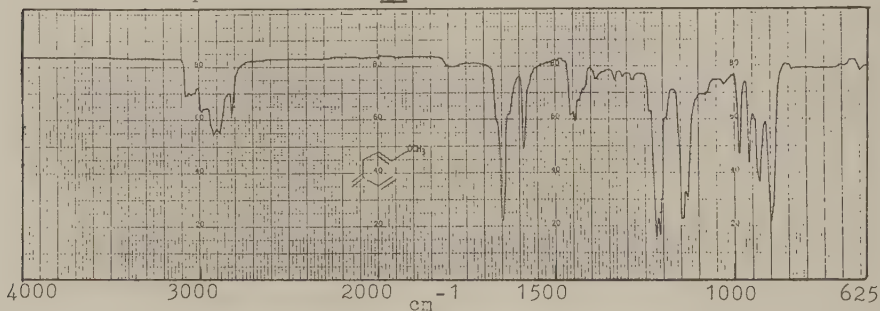
$$t_R(\text{t-}\underline{43}) = 1044 \text{ s}$$

trans-1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien (t-43) $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.83	d (br.)	2	3- H_2 ; $J_{3,2} = 7.2 \text{ Hz}$
3.55	s	3	$-\text{OCH}_3$
4.79	dt	1	2-H; $J_{2,3} = 7.2 \text{ Hz}$; $J_{2,1} = 12.3 \text{ Hz}$
5.04	s (br.)	2	7- H_2
5.06	d	1	6E-H; $J_{6\text{E},5} \sim 10 \text{ Hz}$ (teilw. verdeckt)
5.25	d	1	6Z-H; $J_{6\text{Z},5} = 17.6 \text{ Hz}$
6.33	d(t)	1	1-H; $J_{1,2} = 12.3 \text{ Hz}$; $J_{1,3} \sim 1 \text{ Hz}$
6.42	dd	1	5-H; $J_{5,6\text{Z}} = 17.6 \text{ Hz}$ $J_{5,6\text{E}} = 10.5 \text{ Hz}$

IR (2% in CCl_4): u.a. 3075 w ($=\text{CH}_2$), 2995 m (CH), 2920 m (CH),
 2820 w ($-\text{OCH}_3$), 1650 s ($\text{C}=\text{C}$), 1590 m (Dien),
 1450 m, 1225 s ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1215 s ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$)
 1145 m ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 990 m, 965 m, 935 m, 900 s
 ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

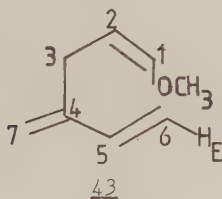
Abb. 12: IR-Spektrum von t-43



MS (70 eV): m/e (%) = 124 (5, M^+), 123 (5, M^+-1), 109 (10, M^+-CH_3),
 92 (53, $\text{M}^+-\text{CH}_3\text{OH}$), 71 (80, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_5$), 66
 (33, C_5H_6^+), 53 (26, C_4H_5^+), 45 (48, $\text{CH}_2=\text{OCH}_3^+$),
 41 (100, C_3H_5^+), 39 (35).

Elementaranalyse:

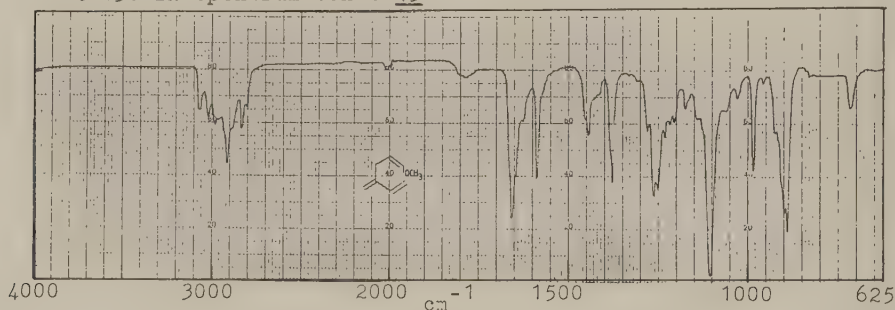
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124.18)	Ber.:	C	77.37	H	9.74
	Gef.:	C	77.31	H	9.81

cis-1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien (c-43)¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.99	d	2	3-H ₂ ; J _{3,2} = 7.3 Hz
3.63	s	3	-OCH ₃
4.43	dt	1	2-H; J _{2,3} = 7.3 Hz; J _{2,1} = 6.2 Hz
4.99	s (br.)	2	7-H ₂
5.06	s (br.)		
5.09	d	1	6E-H; J _{6E,5} = 11 Hz (teilw. verdeckt)
5.29	d	1	6Z-H; J _{6Z,5} = 17.5 Hz
5.96	dt	1	1-H; J _{1,2} = 6.2 Hz; J _{1,3} = 1.4 Hz
6.39	dd	1	5-H; J _{5,6Z} = 17.5 Hz; J _{5,6E} = 11.1 Hz

IR (2% in CCl_4): u.a. 3075 w ($=\text{CH}_2$), 3025 w ($=\text{CH}$), 2985 w (CH),
 2910 m (CH), 2830 w ($-\text{OCH}_3$), 1660 s
 ($\text{C}=\text{C}$), 1590 s (Dien), 1445 m, 1370 s,
 1265 s ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1255 s ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1110 ss
 ($\text{C}-\text{O}$), 990 m, 905 s, 895 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

Abb. 13: IR-Spektrum von c-43



MS (70 eV): m/e (%) = 124 (5, M^+), 123 (5, M^+-1), 109 (8, M^+-CH_3),
 92 (53, $\text{M}^+-\text{CH}_3\text{OH}$), 79 (48), 71 (51, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_5$), 66 (28), 53 (22, C_4H_5^+), 45 (40,
 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}^+\text{CH}_3$), 41 (100, C_3H_5^+), 39 (31), 32
 (22, CH_3OH^+).

Elementaranalyse:

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124.18)	Ber.: C	77.37	H	9.74
	Gef.: C	77.48	H	9.72

Abb. 14: ^1H -NMR-Spektrum von t-43

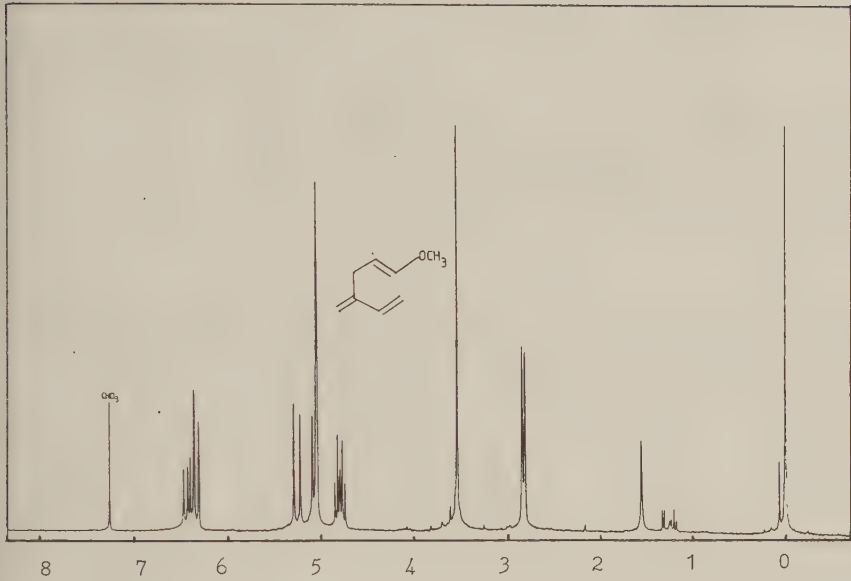
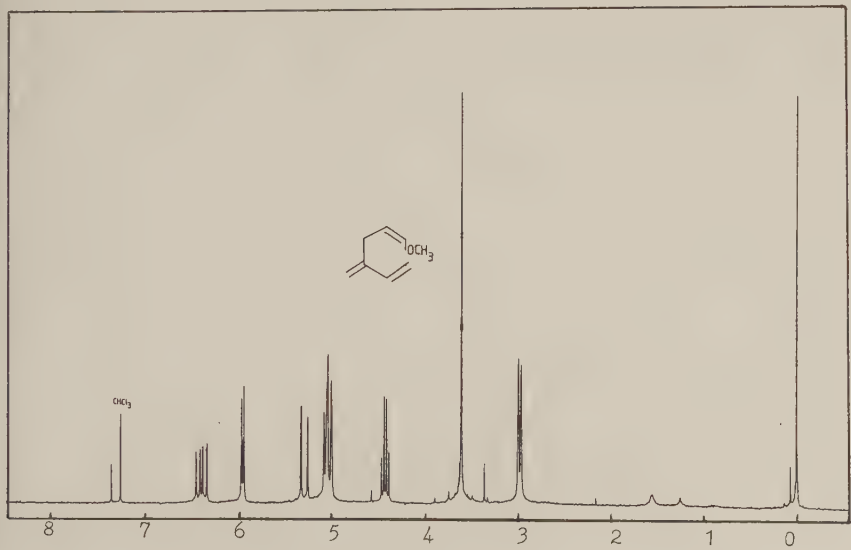
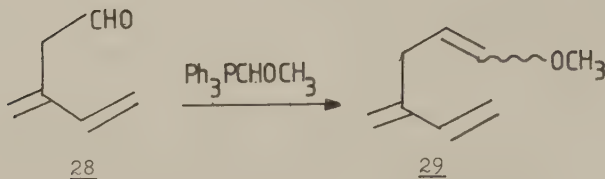


Abb. 15: ^1H -NMR-Spektrum von c-43



6.3.3.1. 1-Methoxy-4-methylen-1,5-hexadien (43) durch Wittig-Reaktion



Zu einer bei -15°C unter N_2 -Atmosphäre gerührten Suspension von 5.80 g (17 mmol) $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{OCH}_3\text{Cl}$ in 30 ml abs. Ether wurden 10 ml Buli-Lsg. (1.6 N in n-Hexan; 16 mmol)¹¹⁹⁾ durch ein Septum injiziert. Die Reaktionsmischung verfärbte sich rötlich. Nach 20 min Rühren bei -15°C wurden 1.0 g Aldehyd 28 (80% ig; 8 mmol) in 20 ml Ether langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung verfärbte sich langsam gelblich und ein weißer Niederschlag trat auf. Es wurde nach beendeter Zugabe noch 1 h bei -15°C nachgerührt, dann über Nacht bei RT. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer bei RT eingeeengt. Der Rückstand wurde Kurzweg destilliert (1.32 g Destillat) und AGC analysiert.

AGC: Säule A; 110°C ; 2.3 kp/cm²

t_R	Produkt	%
1207 s	c- <u>43</u>	3.7
1300 s	t- <u>44</u>	5.5
1597 s		4.9
1635 s	c- <u>69</u> + t- <u>69</u>	6.0

Das Produktgemisch wurde PGC getrennt.

PGC: Säule K; 100° C; 120 ml/min N₂

$$t_R(\underline{69}) = 26 \text{ min}$$

$$t_R(c\text{-}\underline{43}) = 33 \text{ min}$$

$$t_R(t\text{-}\underline{43}) = 36 \text{ min}$$

Der erste Peak der PGC-Trennung ($t_R = 26 \text{ min}$) bestand laut AGC aus zwei Verbindungen im Verhältnis von 45:55. Die Substanz wurde erneut PGC getrennt.

PGC: Säule G; 80° C; 130 ml/min N₂

$$t_R(\underline{69}\text{-}1) = 33 \text{ min}$$

$$t_R(\underline{69}\text{-}2) = 38 \text{ min}$$

Die Reinheiten dieser beiden Substanzen wurde AGC bestimmt:

AGC: Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm²

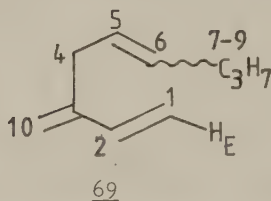
$$t_R(\underline{69}\text{-}1) = 1563 \text{ s (97.48\%)}$$

$$t_R(\underline{69}\text{-}2) = 1625 \text{ s (98.17\%)}$$

Auf Grund ihrer ¹H-NMR-Spektren wurden diese Verbindungen als cis- und trans-Isomere von 3-Methylen-1,5-nonadien (69) gedeutet.

Eine eindeutige Unterscheidung der beiden Isomeren ließ sich jedoch nicht treffen.

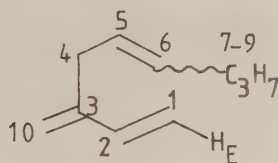
Substanz 69-1 ($t_R = 33$ min), 3-Methylen-1,5-nonadien



$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
0.86	t	3	9- H_3 ; $J_{9,8} = 7$ Hz
1.38	tq (?)	2	8- H_2 ; $J_{8,9}$ $J_{8,7}$ 7 Hz
2.00	m	2	7- H_2
2.90	d m. F.K.	2	4- H_2 ; $J_{4,5} = 3.5$ Hz
5.00	s (br.)	2	10- H_2
5.04	d	1	1E-H; $J_{1E,2} = 11$ Hz
5.25	d	1	1Z-H; $J_{1Z,2} = 18$ Hz
5.45	komplex ("tt")	2	5-H; 6-H; ($J_{5,6} = 3.5$ Hz; $J_{5,4} = 1.7$ Hz)
6.40	dd	1	2-H; $J_{2,1Z} = 18$ Hz; $J_{2,1E} = 11$ Hz

Substanz 69-2 ($t_R = 38 \text{ min}$), 3-Methylen-1,5-nonadien



69

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
0.90	t m. F.K.	3	9- H_3 ; $J_{9,8} = 7 \text{ Hz}$
1.40	m	2	8- H_2 ; $J_{8,9} \sim J_{8,7} \sim 7 \text{ Hz}$
2.05	(dt)	2	7- H_2
2.94	d m. F.K.	2	4- H_2 ; $J_{4,5} = 5 \text{ Hz}$
5.00	s (br.)	2	10- H_2
5.06	d m. F.K.	1	1E- H ; $J_{1E,2} = 11 \text{ Hz}$
5.25	d m. F.K.	1	1Z- H ; $J_{1Z,2} = 18 \text{ Hz}$
5.50	komplex	2	5- H ; 6- H
6.43	dd	1	2- H ; $J_{2,1Z} = 18 \text{ Hz}$; $J_{2,1E} = 11 \text{ Hz}$

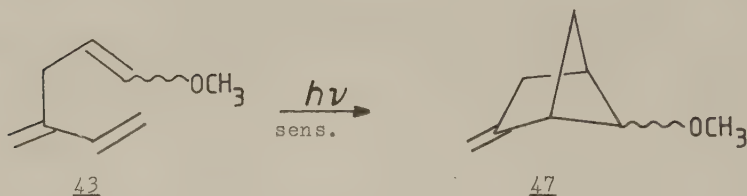
Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren waren nahezu identisch, bis auf das Signal bei $\delta = 5.50 \text{ ppm}$. Hier wiesen beide Spektren jeweils 7 Linien auf, doch sie unterschieden sich in der Reihenfolge der Intensitäten der einzelnen Linien.

IR- und MS-Spektrum wurden vom Isomerengemisch angefertigt.

IR (Film): u.a. 3065 w ($=\text{CH}_2$), 2915 m (CH), 2860 m (CH), 1595 m (Dien), 990 m, 970 m, 900 s cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e (%) = 136 (3, M⁺), 121 (2, M⁺-CH₃), 107 (13, M⁺-Et), 93 (40, M⁺-Pr), 91 (23), 79 (100, C₆H₇⁺), 77 (29, C₆H₅⁺), 41 (42, C₃H₅⁺).

6.3.4. 5-Methoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan, syn und anti (47)



1.00 g (8.05 mmol) Ethergemisch 43 wurden in 100 ml Aceton (P₂O₅ dest.) in einem Quarzphotolysering durch einen Quarzschacht unter N₂-Atmosphäre bestrahlt. Der Fortgang der Photolyse wurde AGC überwacht.

Tab. 42: Photolyse von 43 in Aceton

Verb. %	a- <u>47</u>	s- <u>47</u>	t- <u>43</u>	c- <u>43</u>	Σ/St ^a
t _R s	897	938	1044	1148	1235 ^b
Zeit h					
0.0	-	-	51.44	48.56	1.425
0.5	7.96	12.57	40.61	39.07	1.384
1.5	25.28	40.25	15.53	18.95	1.378
2.5	33.24	53.94	1.61	11.27	1.291
3.0	33.23	55.03	0.97	10.77	1.244

a) Als Standard diente Phenol, das als Verunreinigung im Startmaterial enthalten war.

b) AGC: Säule B; 110° C; 1.2 kp/cm²

Nach 3 h wurde die Photolyse beendet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei RT abgezogen. Der Rückstand wurde im Vakuum Kurzweg destilliert. Es wurden 0.78 g Rohprodukt auffangen und AGC überprüft.

AGC: Säule B; 110° C; 1.2 kp/cm²

$t_R = 532 - 799$ s Aceton + Verunreinigungen aus Aceton: 20%

$t_R = 899$ s a-47: 21.8%

$t_R = 940$ s s-47: 37.3%

$t_R = 1150$ s c-43: 10.2%

$t_R = 1233$ s Ph-OH: 6.4%

Ausb.: ca. 0.48 g (46% d. Th.)

Die bicyclischen Produkte wurden auf einer CW+KOH-Säule von den übrigen Verunreinigungen abgetrennt. Die Auftrennung der Isomeren erfolgte auf einer PPG-Säule.

PGC: a) Säule M; 70° C; 115 ml/min N₂

$t_R(\text{ 47 }) = 15$ min

b) Säule F; 105° C; 115 ml/min N₂

$t_R(\text{a-47}) = 33$ min

$t_R(\text{s-47}) = 36$ min

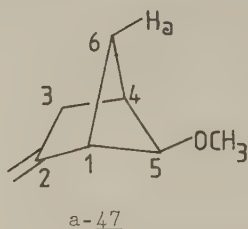
Die Reinheit der isomeren bicyclischen Ether wurde auf Säule B überprüft.

AGC: Säule B; 110° C; 1.2 kp/cm²

$t_R(\text{a-47}) = 903$ s (99.00%; 0.54% s-47; 3 weitere Verunr.
0.10%, 0.14%, 0.15%)

$t_R(\text{s-47}) = 950$ s (98.42%; 0.65% a-47; 3 weitere Verunr.
0.15%, 0.38%, 0.30%)

anti-5-Methoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (a-47)



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.37	t	1	6s-H; $J_{6s,6a} = 6.6 \text{ Hz}$ $J_{6s,5s} = 6.6 \text{ Hz}$
2.18	d (br.)	2	3-H; 3'-H; $J_{3,3'} = 14.4 \text{ Hz}$
2.28	d (br.)		
2.52	d (br.)	1	4-H; $J_{4,1} = 6.6 \text{ Hz}$
2.70	dq	1	6a-H; $J_{6a,6s} = 6.6 \text{ Hz}$; $J_{6a,1} \sim J_{6a,4} \sim J_{6a,3a} \sim$ 2.8 - 3.0 Hz
2.98	dd	1	1-H; $J_{1,4} = 6.6 \text{ Hz}$; $J_{1,6a} = 2.8 \text{ Hz}$
3.35	s	3	-OCH ₃
3.50	d	1	5s-H; $J_{5s,6s} = 6.6 \text{ Hz}$
4.70	s (br.)	1	=CH ₂
4.98	s (br.)	1	

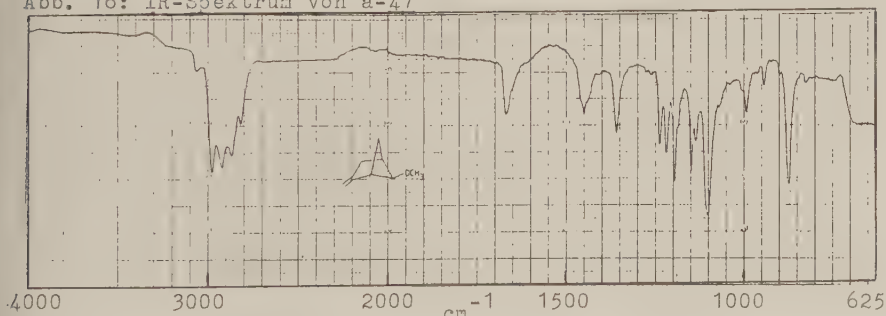
Die Abbildung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von a-47 befindet sich im Allgemeinen Teil, Seite: 28.

Die getroffenen Zuordnungen wurden durch Doppelresonanzversuche untermauert:

eingestrahlt δ /ppm	beobachtete Veränderungen δ /ppm
1.37 (6s-H, t)	2.70 (dq $\rightarrow$ d; 6a-H)
	3.50 (d $\rightarrow$ s; 5s-H)
2.98 (1-H, dd)	2.52 (d $\rightarrow$ s (br.); 4-H)
	2.70 (dq $\rightarrow$ dt; 6a-H)
3.50 (5s-H, d)	1.37 (t $\rightarrow$ d; 6s-H)

IR (1% in CCl_4): u.a. 3070 w ($=\text{CH}_2$), 2980 s (CH), 2870 s (CH),
2820 w ($-\text{OCH}_3$), 1670 m ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 1450 m,
1360 m, 1240 m, 1220 m, 1195 s, 1150 s,
1005 s (C-O-C), 995 w, 875 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} :

Abb. 16: IR-Spektrum von a-47

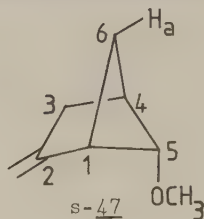


MS (70 eV): m/e (%) = 124 (5, M^+), 123 (24, M^+-1), 109 (28, M^+-CH_3),
92 (81, $\text{M}^+-\text{CH}_3\text{OH}$), 91 (52), 79 (100, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{C}=\text{OCH}_3$), 77 (42), 71 (69), 66 (44, C_5H_6^+),
53 (35, C_4H_5^+), 45 (75, $\text{H}_2\text{C}=\text{OCH}_3^+$), 41 (84, C_3H_5^+), 39 (48).

Elementaranalyse:

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124.18)	Ber.: C	77.37	H	9.74
	Gef.: C	77.30	H	9.70

syn-5-Methoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-47)



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.00	d	1	6s-H; $J_{6s,6a} = 7.3 \text{ Hz}$
1.21	dq	1	6a-H; $J_{6a,6s} = 7.3 \text{ Hz};$ $J_{6a,1} \sim J_{6a,4} \sim J_{6a,3n} \sim$ 2.5 Hz
2.05	d (quin)	1	3x-H; $J_{3x,3n} = 13.8 \text{ Hz};$ AB-Syst. $J(\text{quin}) = 1.7 \text{ Hz}$
2.23	d (m)	1	3n-H; $J_{3n,3x} = 13.8 \text{ Hz}$
2.65	dm	1	4-H; $J_{4,1} = 6.3 \text{ Hz}$
3.03	dt	1	1-H; $J_{1,4} = 6.3 \text{ Hz};$ $J_{1,6a} \sim J_{1,5} \sim 2.5 \text{ Hz}$
3.23	s	3	-OCH ₃
3.35	s (q)	1	5a-H; $J_{5a,1} \sim J_{5a,4} \sim$ $J_{5a,3x} \sim 2.3 \text{ Hz}$
4.83	s (br.)	1	$=\text{CH}_2$
5.05	s (br.)	1	

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von s-47 ist im Allgemeinen Teil, Seite: 28, abgebildet.

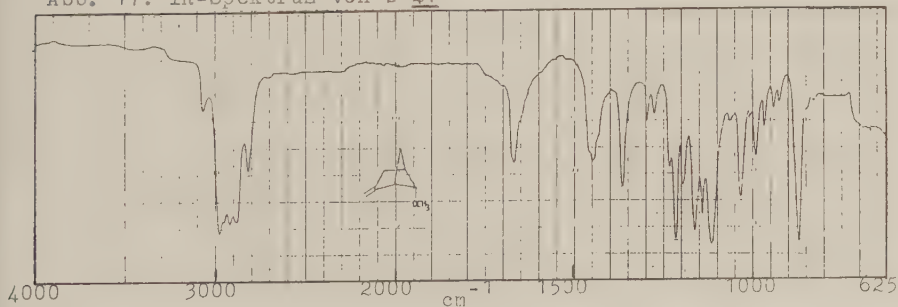
Die getroffenen Zuordnungen wurden durch Entkopplungsversuche untermauert.

Entkopplungsversuche:

eingestrahlt δ /ppm	beobachtete Veränderungen δ /ppm
1.00 (6s-H, d)	1.23 (dq $\rightarrow$ s (br.); 6a-H)
2.65 (4-H, dq)	1.23 (dq $\rightarrow$ dt; 6a-H)
	2.05 (d quin — dq; 3x-H)
	2.23 (dm $\rightarrow$ Verlust einer F.K.; 3n-H)
	3.03 (dt $\rightarrow$ t; 1-H)
	3.35 (s(q) $\rightarrow$ t; 1-H)
3.03 (1-H, dt)	1.23 (dq $\rightarrow$ dt; 6a-H)
	2.65 (dq $\rightarrow$ s(br.); 4-H)
	3.35 (Verlust einer F.K.; 5a-H)

IR (1% in CCl_4): u.a. 3070 w ($=\text{CH}_2$), 2970 s (CH), 2880 s (CH), 2820 m ($-\text{OCH}_3$), 1670 m ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 1450 m, 1365 m, 1295 w, 1275 w, 1215 s, 1175 s, 1140 m, 1115 s, 1035 m, 990 w, 870 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

Abb. 17: IR-Spektrum von s-47



MS (70 eV): m/e (%) = 124 (6, M^+), 123 (10, $\text{M}^+ - 1$), 109 (31, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 92 (93, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{OH}$), 91 (62), 79 (100, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{C}=\text{OCH}_3$), 71 (74), 66 (51), 53 (34, C_4H_5^+), 45 (79, $\text{H}_2\text{C}=\text{OCH}_3^+$), 41 (84, C_3H_5^+), 39 (49).

Elementaranalyse:

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124.18) Ber.: C 77.37 H 9.74
 Gef.: C 77.43 H 9.75

6.3.5. Thermolyse von syn- und anti-5-Methoxy-2-methylenbicyclo-
[2.1.1] hexan in der Gasphase (Kinetik)

Je 4 μ l s-47 bzw. a-47 und 4 μ l Di-n-butylether als Standard wurden in dem in Kap. 6.1. beschriebenen statischen System in der Gasphase thermolysiert. Der verwendete Standard war 99.77% rein (1xPGC: Säule F; 105° C; 110 ml/min N₂; t_R = 18 min; AGC: Säule B; 110° C; 1.2 kp/cm²; t_R = 734 s). Als Produkte der Thermolysen traten s-47 und a-47 sowie c-43 und t-43 auf. Da die Bildung der offenkettigen Produkte offensichtlich nur eine sehr untergeordnete Rolle (s.u.) spielt, wurde zur Berechnung der kinetischen Parameter die Summe von s-47 + a-47 = 100% gesetzt. In den Tabellen 43 - 59 ist die prozentuale Verteilung dieser beiden Produkte in Abhängigkeit von der Zeit und Reaktionstemperatur dargestellt. Zur Bestimmung der kinetischen Daten wurden bei den einzelnen Thermolysetemperaturen jeweils 6 Proben in der in Kap. 6.1. beschriebenen Weise gezogen. Sowohl s-47 als auch a-47 wurden bei jeder Temperatur thermolysiert. Zusätzlich wurde versucht, das Reaktionsgleichgewicht für jede Temperatur von beiden Seiten ausgehend einzustellen. Im Anschluß an diese Tabellen sind die prozentualen Anteile von c-43 und t-43 für den jeweils letzten Zeitpunkt der kinetischen Auswertung und für die Probe der Gleichgewichtseinstellung angeführt.

Die einzelnen Proben wurden auf Säule B analysiert. Zusätzlich wurden einzelene Proben auf Säule A überprüft. Die genauen Säulenbedingungen und Retentionszeiten von Edukten, Produkten und Standard sind nachfolgend angeführt:

Verbindung	Bruttoretentionszeiten				
Säule	n-Bu ₂ O	s- <u>47</u>	a- <u>47</u>	c- <u>43</u>	t- <u>43</u>
A; 110° C; 2.3 kp/cm ²		1147 s	1152 s	1176 s	1264 s
B; 110° C; 1.2 kp/cm ²	734 s	888 s	930 s	1133 s	1037 s

Zur gaschromatographischen Analyse der Proben wurden die Thermolysate jeweils in ca. 20 µl n-Heptan aufgenommen. Von dieser Lösung wurden jeweils 1 - 2 µl Proben mindestens 2x analytisch überprüft. In den folgenden Tabellen sind die Mittelwerte dieser Einspritzungen mit ihren Abweichungen angegeben. Thermolysen wurden bei den Temperaturen 197.6, 192.9, 184.0, 172.9, 163.2 und 153.3° C durchgeführt.

Tab. 45: Thermolyse von $s\text{-}\underline{47}$ in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.6 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 192.9^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$a\text{-}\underline{47}$	$s\text{-}\underline{47}$	Σ/St
0.0	0.66	99.34	
10.0	0.94 ± 0.03	99.06 ± 0.03	1.180 ± 0.045
20.0	1.38	98.62	1.209
30.0	1.72 ± 0.01	98.28 ± 0.01	1.178 ± 0.015
45.0	2.10 ± 0.02	97.90 ± 0.02	1.195 ± 0.001
60.0	2.28 ± 0.01	97.72 ± 0.01	1.131 ± 0.023
90.0	2.61 ± 0.04	97.39 ± 0.04	1.134 ± 0.073
45.0 h	2.87 ± 0.05	97.13 ± 0.05	1.158 ± 0.068

Tab. 46: Thermolyse von $a\text{-}\underline{47}$ in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.6 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 192.9^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$a\text{-}\underline{47}$	$s\text{-}\underline{47}$	Σ/St
0.0	99.49	0.51	
15.0	67.82 ± 0.07	32.18 ± 0.07	1.134 ± 0.013
30.0	46.39 ± 0.03	53.61 ± 0.03	1.231 ± 0.105
45.0	32.93 ± 0.03	67.07 ± 0.03	1.154 ± 0.022
60.0	22.71 ± 0.19	77.29 ± 0.19	1.213 ± 0.081
75.0	15.14 ± 0.02	84.86 ± 0.02	1.140 ± 0.019
90.0	11.88 ± 0.02	88.12 ± 0.02	1.099 ± 0.016
105.0	9.07 ± 0.03	90.93 ± 0.03	1.117 ± 0.004
4.0 h	3.08	96.92	(erneute Probeeingabe)
25.0 h	3.92	96.08	

 $K_3 = s\text{-}\underline{47}/a\text{-}\underline{47} = 97.13/2.87 = 33.8432$
 $\bar{K} = 97.025/2.975 = 32.613 (\pm 3.8\%)$
Tab. 43: Thermolyse von $s\text{-}\underline{47}$ in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.6 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 197.5^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$a\text{-}\underline{47}$	$s\text{-}\underline{47}$	Σ/St
0.0	0.36 ± 0.02	99.64 ± 0.02	0.952 ± 0.024
15.0	1.58 ± 0.02	98.42 ± 0.02	0.984 ± 0.009
25.0	1.95 ± 0.01	98.05 ± 0.01	0.957 ± 0.014
35.0	2.30 ± 0.05	97.70 ± 0.05	0.951 ± 0.026
45.0	2.43 ± 0.02	97.57 ± 0.02	0.884 ± 0.022
55.0	2.65 ± 0.07	97.35 ± 0.07	0.922 ± 0.060
65.0	2.68 ± 0.01	97.32 ± 0.01	0.861 ± 0.015
3.0 h	2.93 ± 0.00	97.07 ± 0.00	0.925 ± 0.007

Tab. 44: Thermolyse von $a\text{-}\underline{47}$ in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.6 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 197.5^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$a\text{-}\underline{47}$	$s\text{-}\underline{47}$	Σ/St
0.0	99.50 ± 0.03	0.50 ± 0.03	0.864 ± 0.029
15.0	58.96 ± 0.01	41.04 ± 0.01	0.925 ± 0.025
25.0	40.75 ± 0.01	59.25 ± 0.01	0.849 ± 0.028
35.0	27.75 ± 0.01	72.24 ± 0.01	0.859 ± 0.076
45.0	19.63 ± 0.04	80.37 ± 0.04	0.882 ± 0.037
55.0	14.32 ± 0.00	85.68 ± 0.00	0.812 ± 0.025
65.0	10.66 ± 0.02	89.34 ± 0.02	0.719 ± 0.015
4.0 h	2.96 ± 0.00	97.04 ± 0.00	0.772 ± 0.047

 $K_6 = s\text{-}\underline{47}/a\text{-}\underline{47} = 97.07/2.93 = 33.1297$
 $K_9 = s\text{-}\underline{47}/a\text{-}\underline{47} = 97.04/2.96 = 32.7838$
 $\bar{K} = 97.055/2.945 = 32.956 (\pm 0.5\%)$

Tab. 49: Thermolyse von $s\text{-}47$ in statischer Gasphase $P_0 = 0.6 \text{ mbar}$, $T_{\text{kor}} = 172.9^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$a\text{-}47$	$s\text{-}47$	Σ/St
0.0	0.36 ± 0.02	99.64 ± 0.02	1.171 ± 0.023
15.0	0.46 ± 0.01	99.54 ± 0.01	1.188 ± 0.014
30.0	0.62 ± 0.01	99.38 ± 0.01	1.249 ± 0.010
60.0	0.82 ± 0.02	99.18 ± 0.02	1.198 ± 0.025
90.0	1.02 ± 0.02	98.98 ± 0.02	1.240 ± 0.007
120.0	1.18 ± 0.02	98.82 ± 0.02	1.224 ± 0.009
180.0	1.47 ± 0.03	98.53 ± 0.03	1.169 ± 0.007
70.5 h	2.47 ± 0.04	97.53 ± 0.04	1.146 ± 0.005

Tab. 50: Thermolyse von $a\text{-}47$ in statischer Gasphase $P_0 = 0.6 \text{ mbar}$, $T_{\text{kor}} = 172.9^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$a\text{-}47$	$s\text{-}47$	Σ/St
0.0	99.58 ± 0.03	0.42 ± 0.03	1.228 ± 0.010
15.0	93.30 ± 0.08	6.70 ± 0.08	1.242 ± 0.009
30.0	87.54 ± 0.25	12.46 ± 0.25	1.279 ± 0.013
60.0	77.35 ± 0.02	22.65 ± 0.02	1.299 ± 0.090
120.0	60.15 ± 0.08	39.85 ± 0.08	$1.312 \pm 0.036^+$
180.0	46.89 ± 0.04	53.11 ± 0.04	1.244 ± 0.044
300.0	28.77 ± 0.04	71.23 ± 0.04	1.228 ± 0.028
22.5 h	2.72 ± 0.01	97.28 ± 0.01	1.167 ± 0.010

+ Mittelwert aus 3 Einzelmessungen

$$K_s = s\text{-}47/a\text{-}47 = 97.53/2.47 = 39.4858$$

$$\bar{K} = 97.405/2.595 = 37.536 \text{ (+ 5.2\%)}$$

Tab. 47: Thermolyse von $s\text{-}47$ in statischer Gasphase $P_0 = 0.6 \text{ mbar}$, $T_{\text{kor}} = 184.0^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$a\text{-}47$	$s\text{-}47$	Σ/St
0.0	1.23 ± 0.06	98.77 ± 0.06	1.135 ± 0.015
15.0	1.42 ± 0.02	98.58 ± 0.02	1.193 ± 0.002
30.0	1.59 ± 0.11	98.41 ± 0.11	1.144 ± 0.033
45.0	1.73 ± 0.04	98.27 ± 0.04	1.175 ± 0.008
60.0	1.90 ± 0.01	98.10 ± 0.01	1.131 ± 0.019
90.0	2.22 ± 0.12	97.78 ± 0.12	1.168 ± 0.040
120.0	2.29 ± 0.08	97.71 ± 0.08	1.150 ± 0.049
75.0 h	2.69 ± 0.02	97.31 ± 0.02	1.047 ± 0.047

Tab. 48: Thermolyse von $a\text{-}47$ in statischer Gasphase $P_0 = 0.6 \text{ mbar}$, $T_{\text{kor}} = 184.0^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$a\text{-}47$	$s\text{-}47$	Σ/St
0.0	99.57 ± 0.03	0.43 ± 0.03	1.107 ± 0.004
15.0	83.47 ± 0.01	16.53 ± 0.01	1.150 ± 0.081
30.0	70.00 ± 0.01	30.00 ± 0.01	1.142 ± 0.018
60.0	49.36 ± 0.01	50.64 ± 0.01	1.168 ± 0.003
90.0	35.06 ± 0.02	64.94 ± 0.02	1.102 ± 0.010
120.0	25.19 ± 0.01	74.81 ± 0.01	1.078 ± 0.028
150.0	18.36 ± 0.02	81.64 ± 0.02	1.067 ± 0.015
23.0 h	2.64 ± 0.01	97.36 ± 0.01	1.049 ± 0.001

$$K_s = s\text{-}47/a\text{-}47 = 97.31/2.69 = 36.1747$$

$$K_n = s\text{-}47/a\text{-}47 = 97.36/2.64 = 36.8788$$

$$\bar{K} = 97.335/2.665 = 36.523 \text{ (+ 1.0\%)}$$

Tab. 53: Thermolyse von s-47 in statischer Gasphase

 $P_0 \approx 0.6 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 153.3^\circ \text{C}$

Zeit (min)	a-47	s-47	Σ/St
0.0	0.35 ± 0.00	99.65 ± 0.00	0.876 ± 0.022
720.0	0.94 ± 0.01	99.06 ± 0.01	0.807 ± 0.009
840.0	1.02 ± 0.02	98.98 ± 0.02	0.867 ± 0.024
960.0	1.10 ± 0.01	98.90 ± 0.01	0.834 ± 0.025
1200.0	1.25 ± 0.01	98.75 ± 0.01	0.777 ± 0.036
1440.0	1.37 ± 0.05	98.63 ± 0.05	$0.810 \pm 0.069^+$
2160.0	1.61 ± 0.01	98.39 ± 0.01	0.819 ± 0.015
85.0 h	1.99 ± 0.06	98.01 ± 0.04	0.828 ± 0.027

Tab. 54: Thermolyse von a-47 in statischer Gasphase

 $P_0 \approx 0.6 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 153.3^\circ \text{C}$

Zeit (min)	a-47	s-47	Σ/St
0.0	99.53 ± 0.06	0.47 ± 0.06	1.162 ± 0.018
120.0	91.73 ± 0.16	8.27 ± 0.16	1.187 ± 0.008
240.0	85.19 ± 0.13	14.81 ± 0.13	1.202 ± 0.012
360.0	79.21 ± 0.09	20.79 ± 0.09	1.193 ± 0.027
480.0	73.81 ± 0.00	26.19 ± 0.00	1.173 ± 0.016
720.0	63.48 ± 0.02	36.54 ± 0.02	$1.184 \pm 0.016^+$
1440.0	40.84 ± 0.02	59.16 ± 0.02	$1.265 \pm 0.049^+$
95.0 h	4.46 ± 0.08	95.54 ± 0.08	$1.150 \pm 0.008^+$
144.0 h	2.53 ± 0.03	97.47 ± 0.03	1.150 ± 0.012

+ Mittelwert aus 3 Einspritzungen

$$K_R = s-47/a-47 = 97.47/2.53 = 38.5257$$

$$\bar{K} = 97.740/2.260 = 43.248 (\pm 10.9\%)$$

Tab. 51: Thermolyse von s-47 in statischer Gasphase

 $P_0 \approx 0.6 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 163.2^\circ \text{C}$

Zeit (min)	a-47	s-47	Σ/St
0.0	0.37 ± 0.01	99.63 ± 0.01	1.078 ± 0.004
30.0	0.46 ± 0.01	99.54 ± 0.01	1.048 ± 0.026
60.0	0.58 ± 0.01	99.42 ± 0.01	1.078 ± 0.026
120.0	0.79 ± 0.04	99.21 ± 0.04	1.082 ± 0.019
240.0	1.01 ± 0.01	98.99 ± 0.01	1.040 ± 0.060
360.0	1.20 ± 0.01	98.80 ± 0.01	0.980 ± 0.010
570.0	1.51 ± 0.03	98.49 ± 0.01	1.019 ± 0.032
81.5 h	2.26 ± 0.03	97.74 ± 0.03	$1.033 \pm 0.008^+$

Tab. 52: Thermolyse von a-47 in statischer Gasphase

 $P_0 \approx 0.6 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 163.2^\circ \text{C}$

Zeit (min)	a-47	s-47	Σ/St
0.0	99.60 ± 0.01	0.40 ± 0.01	0.835 ± 0.008
30.0	94.68 ± 0.02	5.34 ± 0.02	$0.823 \pm 0.016^+$
60.0	89.96 ± 0.10	10.04 ± 0.10	$0.835 \pm 0.078^+$
120.0	81.45 ± 0.03	18.55 ± 0.03	$0.758 \pm 0.051^+$
240.0	66.48 ± 0.25	33.52 ± 0.25	$0.953 \pm 0.067^+$
420.0	49.41 ± 0.02	50.59 ± 0.02	$0.820 \pm 0.014^+$
600.0	36.81 ± 0.07	63.19 ± 0.07	0.772 ± 0.020
33.5 h	5.24 ± 0.01	94.76 ± 0.01	0.688 ± 0.005

+ Mittelwert aus 3 Einspritzungen

$$K_R = s-47/a-47 = 97.74/2.26 = 43.2478$$

$$\text{besser } (\bar{K} = 97.60/2.40 = 40.667)$$

Tab. 50: Nebenproduktbildung bei der Thermolyse von a-47
in statischer Gasphase

T °C	Zeit	t-43	c-43
197.5	65 min 4.0 h	0.90 1.44	0.08 0.11
192.9	135 min 4.0 h	0.90 1.07	0.08 -
184.0	150 min 23.0 h	0.69 1.58	- 0.16
172.9	300 min 22.5 h	0.52 0.85	- 0.11
163.2	600 min 33.5 h	0.40 0.66	- -
153.3	1440 min 14.0 h	0.32 0.52	- 0.29

Tab. 55: Nebenproduktbildung bei der Thermolyse von s-47
in statischer Gasphase

T °C	Zeit	t-43	c-43
197.5	65 min 3.0 h	0.18 0.67	0.06
192.9	90 min 45.0 h	0.15 4.48	0.72
184.0	120 min 75.0 h	0.08 2.72	0.65
172.9	180 min 70.5 h	- 0.82	0.21
163.2	570 min 81.5 h	- 0.38	0.06
153.3	2160 min 85.0 h	0.06 0.12	0.05

Bei den kinetischen Untersuchungen von s-47 und a-47 betrug der Anfangsdruck jeweils ca. 0.6 mbar. Um zu überprüfen, inwieweit die syn-anti-Gleichgewichtseinstellung druckabhängig ist, wurden Kontrollversuche mit unterschiedlichem Anfangsdruck bei 184° C durchgeführt. Hierzu wurde a-47 bei 0.06 mbar (1 μ l Reinsubstanz), 3.0 mbar (Zusatz von 60 μ l n-Heptan) und 60 mbar (Zusatz von Propen) thermolysiert.

Tab. 57 : Thermolyse von a-47 in statischer Gasphase

$$P_o = 0.06 \text{ mbar}, T_{kor} = 184.0^\circ \text{ C}$$

Zeit (min)	a- <u>47</u>	s- <u>47</u>
0.0	99.46 $\pm$ 0.06	0.54 $\pm$ 0.06
30.0	72.40 $\pm$ 0.12	27.60 $\pm$ 0.12
60.0	51.73 $\pm$ 0.06	48.27 $\pm$ 0.06
90.0	38.28 $\pm$ 0.01	61.72 $\pm$ 0.01
120.0	28.27 $\pm$ 0.24	71.73 $\pm$ 0.24

Tab. 58 : Thermolyse von a-47 in statischer Gasphase

$$P_o = 3.0 \text{ mbar}, T_{kor} = 184.0^\circ \text{ C (Zusatz von n-Heptan)}$$

Zeit (min)	a- <u>47</u>	s- <u>47</u>	Σ /St
0.0	99.52 $\pm$ 0.03	0.48 $\pm$ 0.03	0.828 $\pm$ 0.018
30.0	68.28 $\pm$ 0.08	31.72 $\pm$ 0.08	0.994 $\pm$ 0.009
60.0	48.91 $\pm$ 0.02	51.09 $\pm$ 0.01	1.021 $\pm$ 0.050
90.0	34.50 $\pm$ 0.01	65.50 $\pm$ 0.01	0.853 $\pm$ 0.015
120.0	24.75 $\pm$ 0.03	75.25 $\pm$ 0.03	0.861 $\pm$ 0.069
23.0 h	2.86 $\pm$ 0.07	97.14 $\pm$ 0.07	0.836 $\pm$ 0.052

Tab.59: Thermolyse von a-47 in statischer Gasphase

$P_o = 60 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 184.0^\circ \text{ C}$ (Zusatz von Propen)

Zeit (min)	a-47	s-47	Σ/St
0.0	99.52	0.48	
30.0	70.74 ± 0.03	29.26 ± 0.03	0.923 ± 0.071
60.0	48.95 ± 0.03	51.05 ± 0.03	1.014 ± 0.002
90.0	35.10 ± 0.80	64.90 ± 0.80	0.867 ± 0.033
120.0	24.82 ± 0.02	75.18 ± 0.02	0.823 ± 0.002
25.0 h	2.73 ± 0.01	97.27 ± 0.01	0.780 ± 0.054

Wie den vorangehenden Tabellen zu entnehmen ist, werden bei der Thermolyse von s-47 und a-47 offenkettige Nebenprodukte mit einem Anteil unter 1% während der kinetischen Messungen gebildet. Zur Berechnung der kinetischen Parameter kann man sich unter Vernachlässigung dieser Nebenprodukte auf die syn-anti-Gleichgewichtseinstellung beschränken. Hierzu wurden für jeden Zeitpunkt und jede Temperatur die Summe der Geschwindigkeitskonstanten ($k_a + k_s$) nach dem Ansatz für eine reversible Reaktion 1.Ordnung bestimmt:

$$(k_a + k_s)_a = -1/t \ln(\text{anti} \cdot K - \text{syn}/\text{anti}_o \cdot K - \text{syn}_o) \quad \text{mit a-47 als Startm.}$$

$$(k_a + k_s)_s = -1/t \ln(\text{syn} \cdot K - \text{anti}/\text{syn}_o \cdot K - \text{anti}_o) \quad \text{mit s-47 als Startm.}$$

mit: t = Zeit s : $\text{syn} = \% \text{syn} / \% \text{syn} + \% \text{anti}$; $\text{anti} = 1.0 - \text{syn}$;

$$t = 0.0 \text{ s} \dots o$$

$$K = [\text{syn}]_{eq} / [\text{anti}]_{eq}$$

Als Gleichgewichtskonstante K wurde jeweils der für die entsprechende Temperatur experimentell bestimmte Meßwert eingesetzt.

In der folgenden Tabelle sind die arithmetischen Mittelwerte sowie durch lineare Regression bestimmte Mittelwerte (jeweils der zweite Wert) mit Standardabweichung für die Summe der Geschwindigkeitskonstanten ($k_a + k_s$) in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt. Für die mit linearer Regression ermittelten Werte ist der jeweilige Korrelationskoeffizient angegeben.

Tab.60: ($k_a + k_s$)-Werte für die syn-anti-Epimerisierung von 47
(berechnet als reversible Reaktion 1.Ordnung)

T °C	$(k_a + k_s)_s \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$(k_a + k_s)_a \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
153.3	1.082 ± 0.043 0.825 ± 0.027 R = 0.997839	1.090 ± 0.037 1.063 ± 0.004 R = 0.999973
163.2	3.032 ± 0.321 2.336 ± 0.083 R = 0.997487	2.883 ± 0.010 2.884 ± 0.003 R = 0.999998
172.9	6.593 ± 0.649 6.381 ± 0.097 R = 0.99536	7.284 ± 0.073 7.078 ± 0.012 R = 0.999994
184.0	17.49 ± 2.267 20.52 ± 1.578 R = 0.988377	20.25 ± 0.040 20.25 ± 0.025 R = 0.999997
184.0	0.06 mbar	18.52 ± 0.272 18.48 ± 0.248 R = 0.99982
184.0	3.0 mbar	20.83 ± 0.541 20.22 ± 0.185 R = 0.999916
184.0	60 mbar	20.21 ± 0.541 20.69 ± 0.223 R = 0.999884
192.9	35.40 ± 8.203 35.38 ± 1.053 R = 0.998234	43.90 ± 0.365 43.99 ± 0.244 R = 0.999923
197.5	63.17 ± 4.747 57.47 ± 3.896 R = 0.990934	63.73 ± 1.836 66.25 ± 0.487 R = 0.999892

Mit $K = k_s/k_a$ lassen sich die (k_a+k_s) -Werte in die individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_s (Umlagerung $s-47 \rightleftharpoons a-47$) und k_a (Umlagerung $a-47 \rightleftharpoons s-47$) aufteilen. In Tabelle 61 sind diese k -Werte angeführt. Das jeweilige Startmaterial ist durch den zweiten tiefgestellten Index gekennzeichnet.

Tab. 61: Individuelle Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 47

T °C	K	$k_{ss} \times 10^6$ s ⁻¹	$k_{as} \times 10^5$ s ⁻¹	$k_{sa} \times 10^6$ s ⁻¹	$k_{aa} \times 10^5$ s ⁻¹
153.3	43.248	0.186	0.806	0.240	1.039
163.2	40.667	0.561	2.280	0.692	2.814
172.9	37.536	1.656	6.215	1.886	7.078
184.0	36.524	5.467	19.97	5.395	19.71
184.0	$P_\delta = 0.06$ mbar			4.925	17.9
184.0	$P_o = 3.0$ mbar			5.389	19.68
184.0	$P_o = 60$ mbar			5.512	20.13
192.9	32.613	10.53	34.33	13.09	42.68
197.5	32.956	16.92	55.78	19.51	64.30

Unter Verwendung der oben angeführten k-Werte wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die folgenden Arrheniusgleichungen berechnet:

$$\lg ((k_a + k_s) / s^{-1}) = (14.50 \pm 0.49) - (38.18 \pm 1.00)/\theta$$

$$R = - 0.998630$$

$$\lg (k_a / s^{-1}) = (14.45 \pm 0.49) - (38.12 \pm 1.01)/\theta$$

$$R = - 0.998608$$

$$\lg (k_s / s^{-1}) = (14.13 \pm 0.40) - (40.67 \pm 0.82)/\theta$$

$$R = - 0.999180$$

$$\lg ((k_a + k_s) / s^{-1}) = (14.10 \pm 0.04) - (37.22 \pm 0.07)/\theta$$

$$R = - 0.999992$$

$$\lg (k_a / s^{-1}) = (14.06 \pm 0.04) - (37.15 \pm 0.08)/\theta$$

$$R = - 0.999992$$

$$\lg (k_s / s^{-1}) = (13.73 \pm 0.09) - (39.71 \pm 0.20)/\theta$$

$$R = - 0.999952$$

Zur Kontrolle der Massenbilanz war den Thermolysen von 47 Di-n-butylether zugesetzt. Thermolyse von Di-n-butylether (184°C ; 46 h) zeigte, daß dieser Standard im Temperaturbereich der Kinetik von 47 thermisch inert ist. In der folgenden Tabelle sind die durch lineare Regression berechneten Σ/St -Werte mit Standardabweichung angeführt. Unter diesen Mittelwerten steht der jeweils maximale, relative Fehler, der bei der Mittelwertbildung des Σ/St -Wertes für die gleiche Probe aus 2 GC-Analysen auftrat.

Tab. 62: Σ/St -Werte der Thermolyse von 47

T $^{\circ}\text{C}$	a- <u>47</u> Startm.	s- <u>47</u> Startm.
	$\bar{x} \pm \sigma$	$\bar{x} \pm \sigma$
197.5	0.829 ± 0.068 (8.2%) (8.9%)	0.930 ± 0.041 (4.4%) (6.5%)
192.9	1.155 ± 0.045 (4.2%) (6.7%)	1.170 ± 0.030 (2.5%) (6.4%)
184.0	1.108 ± 0.042 (3.8%) (7.0%)	1.143 ± 0.044 (3.8%) (4.5%)
172.9	1.250 ± 0.046 (3.7%) (6.9%)	1.198 ± 0.037 (3.1%) (2.1%)
163.2	0.811 ± 0.077 (10.5%) (9.3%)	1.045 ± 0.035 (3.3%) (5.8%)
153.3	1.185 ± 0.035 (3.0%) (3.9%)	0.827 ± 0.032 (3.9%) (8.5%)

Aus den hier angeführten Werten sowie den individuellen Σ/St -Werten läßt sich erkennen, daß sie keinem Trend unterliegen. Die auftretenden Abweichungen sind offenbar statistisch verteilt.

6.3.6. Strömungspyrolyse von s-47

2 μ l s-47 wurden in 20 μ l n-Heptan gelöst. 5 μ l dieser Lösung wurden unter ziehendem Vakuum (0.01 mm Hg) durch ein Septum in ein 50 cm waagerechtes Quarzrohr injiziert. Die auftretenden Produkte wurden in einer mit N₂(l)-gekühlten Vorlage kondensiert und in 20 μ l n-Heptan aufgenommen. Jeweils 1 - 2 μ l dieser Lösung wurden AGC untersucht. Tabelle 63 gibt die prozentuale Verteilung der auftretenden Produkte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur wieder.

Tab. 63: Strömungspyrolyse von s-47 ($P = 10^{-2}$ mm Hg)

T °C	350 ¹	370 ¹	370 ²	400 ¹	t _R [s] ¹	t _R [s] ²
a- <u>47</u>	5.14	5.88		3.80	888	1147
s- <u>47</u>	88.67	68.71	74.09	41.00	930	1152
t- <u>43</u>	5.00	19.92	20.24	41.48	1037	1176
c- <u>43</u>	0.92	3.92	4.01	9.73	1133	1264
unbek.	-	1.57	1.55	3.99	1181	

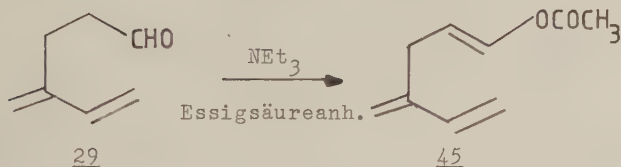
1) Säule B; 110° C; 1.2 kp/cm²

2) Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm²

Die Ausgangslösung hatte folgende prozentuale Zusammensetzung: 98.93% s-47, 0.60% a-47; die restlichen 0.47% verteilten sich auf 5 weitere Verbindungen. Es zeigt sich, daß aus s-47 bei höheren Temperaturen überwiegend die offenkettigen Ether c-43 und t-43 gebildet werden. Die Bildung von t-43 ist dabei gegenüber der Bildung von c-43 um den Faktor 4 - 5 begünstigt. Neben diesen beiden Produkten tritt bei höherer Temperatur nur noch eine weitere Verbindung auf, die längere Retentionszeit als die offenkettigen Ether 43 besitzt und um den Faktor 13 - 16 weniger gebildet wird als diese.

6.4. Synthese von syn- und anti-5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-48, a-48)

6.4.1. 1-Acetoxy-4-methylen-1,5-hexadien (45)



5.5 g roher Aldehyd 29 (70%; ca. 35.0 mmol) wurden mit 20.3 g (0.2 mol) Triethylamin, 50.1 g (0.5 mol) Essigsäureanhydrid und 0.6 g 4-N,N-Dimethylaminopyridin 1d bei 50° C gerührt. Danach wurde die rötlich-braune Lösung auf 300 g Eis gegossen und 2 h gerührt. Die wässrige Phase wurde mit 4x50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit 1x100 ml, 1x50 ml 10% wässriger NaHCO₃-Lsg. und 1x100 ml H₂O gewaschen. Das Waschwasser wurde mit 1x50 ml Ether reextrahiert. Nach Trocknung über MgSO₄ wurde der Ether am Rotationsverdampfer bei RT entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum Kurzweg destilliert (70° C; 0.01 mm Hg). Es wurden 4.24 g Rohprodukt aufgefangen.

Ausb.: ca. 3.1 g (57% d. Th.)

Die entstandenen cis-trans-Isomeren wurden PGC getrennt. Das AGC bestimmte Isomerenverhältnis betrug: c-45/t-45 = 59/41.

PGC: Säule H; 110° C; 120 ml/min N₂

$t_R(\text{c-}\underline{45}) = 26 \text{ min}$

$t_R(\text{t-}\underline{45}) = 32 \text{ min}$

Die Reinheit der getrennten Isomere wurde auf Säule B überprüft.
Zusätzlich wurden beide Isomere 45 auf Säule A und E analysiert.

AGC: a) Säule B; 120°C; 1.2 kp/cm²

$$t_R(c-\underline{45}) = 2246 \text{ s (99.03\% rein)}$$

$$t_R(t-\underline{45}) = 2680 \text{ s (94.67\% rein; 2.18\% c-}\underline{45}\text{)}$$

b) Säule A; 110°C; 2.3 kp/cm²

$$t_R(c-\underline{45}) = 2197 \text{ s}$$

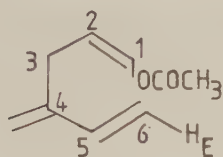
$$t_R(t-\underline{45}) = 2506 \text{ s}$$

c) Säule E; 140°C; 1.0 kp/cm²

$$t_R(c-\underline{45}) = 268 \text{ s}$$

$$t_R(t-\underline{45}) = 303 \text{ s}$$

cis-1-Acetoxy-4-methylen-1,5-hexadien (c-45)



c-45

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.17	s	3	$-\text{CH}_3$
3.07	d(q)	2	3- H_2 ; $J_{3,2} = 7.3 \text{ Hz}$
4.97	dt	1	2-H; $J_{2,3} = 7.3 \text{ Hz}$; $J_{2,1} = 6.2 \text{ Hz}$
5.05	s (br.)	2	7- H_2
5.10	d m. F.K.	1	6E-H; $J_{6E,5} = 10.7 \text{ Hz}$
5.25	d	1	6Z-H; $J_{6Z,5} = 17.5 \text{ Hz}$
6.43	dd	1	5-H; $J_{5,6Z} = 17.5 \text{ Hz}$; $J_{5,6E} = 10.7 \text{ Hz}$
7.12	dt	1	1-H; $J_{1,2} = 6.2 \text{ Hz}$; $J_{1,3} = 1.5 \text{ Hz}$

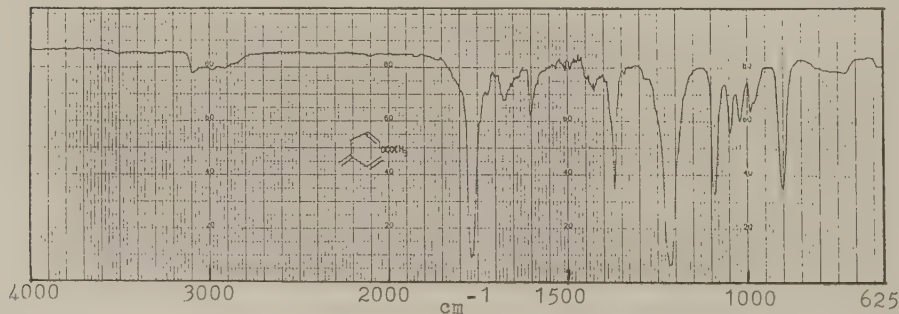
PFT- ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Zuordnung
20.65	q	$-\text{CH}_3$
26.79	t	C-3
111.35	d	C-1
113.67	t	C-6 ⁺
116.37	t	C-7 ⁺
134.81	d	C-2 ⁺⁺
138.53	d	C-5 ⁺⁺
144.19	s	C-4
167.87	s	C=O

+, ++ Zuordnung unsicher

IR (2% in CCl_4): u.a. 3090 w ($=\text{CH}_2$), 2990 w (CH), 2920 w (CH), 1767 ss (C=O), 1602 m (Dien), 1370 s, 1215 ss ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1090 s, 1046 m, 1020 m, 990 m, 903 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

Abb.17: IR-Spektrum von c-45



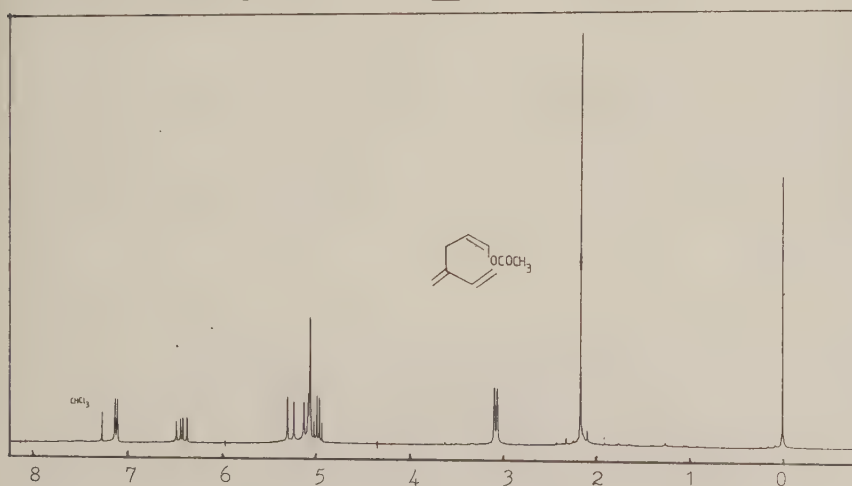
MS (70 eV): m/e (%) = 123 (13), 109 (7, $M^+ - COCH_3$), 95 (11), 81 (15, $C_6H_9^+$), 79 (18, $C_6H_7^+$), 67 (8, $C_5H_7^+$), 66 (9), 57 (8), 53 (8), 43 (100, $COCH_3^+$), 27 (28, $C_2H_3^+$).

UV (Cyclohexan): $\lambda_{max} = 215$ (25200); 224 (25600)

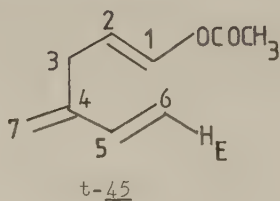
Elementaranalyse:

$C_9H_{12}O_2$ (152.19)	Ber.: C	71.03	H	7.95
	Gef.: C	70.90	H	7.90

Abb. 18: 1H -NMR-Spektrum von c-45



trans-1-Acetoxy-4-methylen-1,5-hexadien (t-45)



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.11	s	3	$-\text{CH}_3$
2.91	d	2	3-H_2 ; $J_{3,2} = 7.5 \text{ Hz}$
5.03	s (br.)	1	7-H_2
5.07	s (br.)		
5.09	d	2	6E-H ; $J_{6\text{E},5} \sim 11 \text{ Hz}$ (teilw. verdeckt)
5.23	d	1	6Z-H ; $J_{6\text{Z},5} = 17.4 \text{ Hz}$
5.50	dt	1	2-H ; $J_{2,1} = 12.4 \text{ Hz}$; $J_{2,3} = 7.5 \text{ Hz}$
6.41	dd	1	5-H ; $J_{5,6\text{E}} = 11.0 \text{ Hz}$; $J_{5,6\text{Z}} = 17.4 \text{ Hz}$
7.14	dt	1	1-H ; $J_{1,2} = 12.5 \text{ Hz}$; $J_{1,3} \sim 1.5 \text{ Hz}$

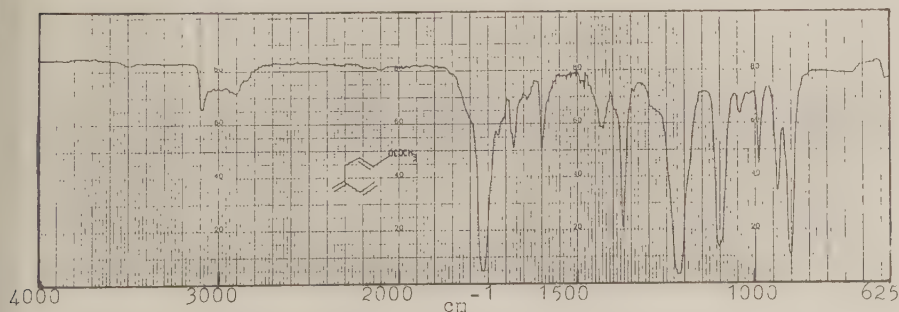
PFT- ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Zuordnung
20.65	q	$-\text{CH}_3$
29.27	t	C-3
112.21	d	C-1
113.72	t	C-6 $^{\pm}$
116.74	t	C-7 $^+$
136.75	d	C-2 $^{++}$
138.37	d	C-5 $^{++}$
144.41	s	C-4
168.08	s	C=O

+, ++ Zuordnung unsicher

IR (2% in CCl_4): u.a. 3090 w ($=\text{CH}_2$), 1763 ss (C=O), 1678 m (C=C),
 1600 m (Dien), 1373 s, 1215 ss ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$),
 1100 s (C-O-C), 1046 w, 990 m, 938 m, 903 s
 ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

Abb. 19: IR-Spektrum von t-45



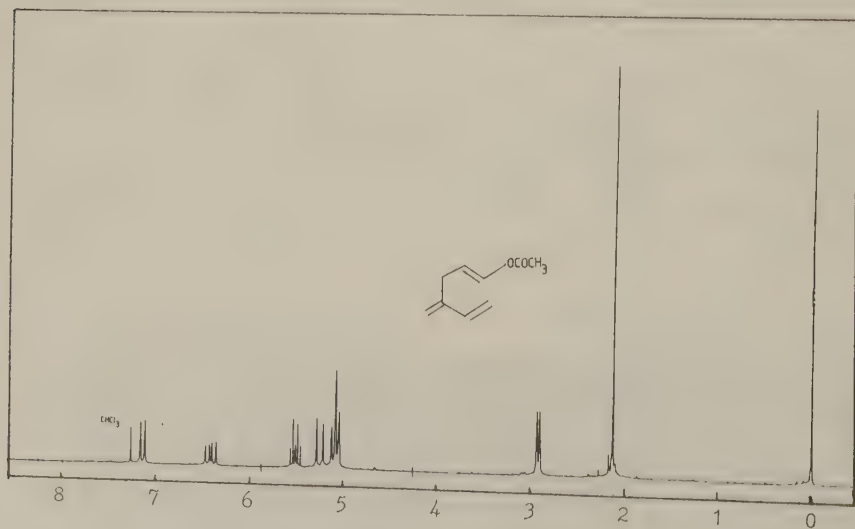
MS (70 eV): m/e (%) = 123 (11), 109 (6, $M^+ - COCH_3$), 95 (9), 81 (10),
 79 (16, $C_6H_7^+$), 67 (6, $C_5H_7^+$), 66 (6), 57 (6),
 43 (100, $COCH_3^+$), 41 (5), 27 (11, $C_2H_3^+$).

UV (Cyclohexan): $\lambda_{max} = 220$ (17800)

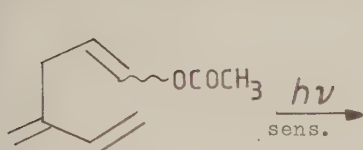
Elementaranalyse:

$C_9H_{12}O_2$ (159.19) Ber.: C 71.03 H 7.95
 Gef.: C 70.95 H 8.03

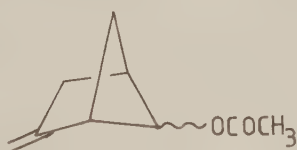
Abb. 20: 1H -NMR-Spektrum von t-45



6.4.2 5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan, syn- und anti- (48)



45



48

Ca. 11.7 g (0.077 mol) Acetatgemisch 45 wurden in 750 ml Aceton (P_2O_5 dest.) durch einen Quarzschacht unter N_2 -Atmosphäre bestrahlt. Der Fortgang der Photolyse wurde AGC (Säule B; $130^\circ C$; 1.2 kp/cm²) überwacht. Tabelle 64 gibt den zeitlichen Verlauf der Produktverteilung an.

Tab. 64: Photolyse von 45

Verb. t_R s Zeit h	s- <u>48</u>	a- <u>48</u>	c- <u>45</u>	t- <u>45</u>	Standard ⁺
0.0	-	-	36.10	31.06	32.84
4.0	11.78	7.79	30.37	24.14	32.23
13.0	16.80	10.74	27.12	20.28	33.42
36.0	24.15	15.96	16.68	10.64	32.57
84.0	37.15	24.52	4.54	1.25	32.53

+ Als Standard diente Myrcen (24), das als Verunreinigung im Startmaterial enthalten war.

Nach 84 h wurde die Photolyse beendet. Aceton wurde abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Ausb.: ca. 10.8 g (92% d. Th.)

Sdp.: $44 - 48^\circ C/3 \text{ mm Hg}$ 48

$50 - 57^\circ C/3 \text{ mm Hg}$ (~ 90%) 48, (~ 10%) 24

Die Isomere s-48 und a-48 wurden durch zweimalige PGC gereinigt und getrennt.

PGC: a) Säule I; 110° C; 110 ml/min N_2

$$t_R(\underline{48}) = 11 \text{ min}$$

b) Säule H; 107° C; 120 ml/min N_2

$$t_R(s-\underline{48}) = 23 \text{ min}$$

$$t_R(a-\underline{48}) = 26 \text{ min}$$

Die Isomerenreinheit wurde auf Säule B kontrolliert. Zusätzlich wurden die beiden Isomeren auf Säule A analysiert.

AGC: a) Säule B; 130° C; 1.2 kp/cm²

$$t_R(s-\underline{48}) = 1454 \text{ s} \quad (99.46\% \text{ rein; } 0.54\% \text{ a-}\underline{48})$$

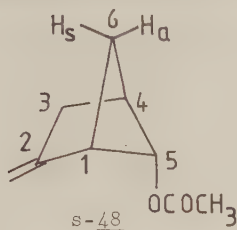
$$t_R(a-\underline{48}) = 1552 \text{ s} \quad (98.45\% \text{ rein; } 1.20\% \text{ s-}\underline{48})$$

b) Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm²

$$t_R(s-\underline{48}) = 1939 \text{ s}$$

$$t_R(a-\underline{48}) = 2150 \text{ s}$$

syn-5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-48)



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.10	d	1	6s-H; $J_{6s,6a} = 7.5 \text{ Hz}$
1.41	dq	1	6a-H; $J_{6a,6s} = 7.5 \text{ Hz};$ $J_{6a,1} - J_{6a,3n} - J_{6a,4} = 2.5 \text{ Hz}$
1.97	s	3	$-\text{CH}_3$
2.11	d (br.)	1	3-H_2 ; $J_{3,3'} = 14.3 \text{ Hz}$
2.25	d (br.)	1	
2.74	s m. F.K.	1	4-H
3.14	dt	1	1-H; $J_{1,4} = 6.3 \text{ Hz};$ $J_{1,5a} - J_{1,6a} = 2.5 \text{ Hz}$
4.43	(td)	1	5a-H; $J_{5a,1} - J_{5a,4}$ $2 - 2.5 \text{ Hz}; J_{5a,3x} = 1.2 \text{ Hz}$
4.83	s	1	$=\text{CH}_2$
5.03	s	1	

Die Abbildung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von s-48 befindet sich im Allgemeinen Teil, Seite 29.

Entkopplungsversuche:

eingestrahlt δ /ppm	beobachtete Veränderungen δ /ppm
1.10 (d, 6s-H)	1.41 (dq $\rightarrow$ q, 6a-H)
3.14 (dt, 1-H)	1.41 (dq $\rightarrow$ dt, 6a-H)
	2.74 (Verlust von J(d), 4-H)
	4.43 (5a-H, nicht aufgezeichnet)

PFT- ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl_3)

δ /ppm	Signalform	Zuordnung
20.75	q	$-\text{CH}_3$
30.19	t	$\text{C}-3^+$
30.95	t	$\text{C}-6^+$
41.25	d	$\text{C}-1^{++}$
53.65	d	$\text{C}-4^{++}$
72.42	d	$\text{C}-5$
103.91	t	$\text{C}-7$
148.40	s	$\text{C}-2$
170.51	s	$\text{C}=\text{O}$

IR (2% in CCl_4): u.a. 3080 w ($=\text{CH}_2$), 3005 s, 2970 m (CH), 1745 ss ($\text{C}=\text{O}$), 1685 ($\text{C}=\text{C}$), 1382 m, 1366 m, 1238 ss ($=\text{C}-\text{O}$), 1090 ss ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 1070 m, 1020 m, 980 m, 914 w, 880 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

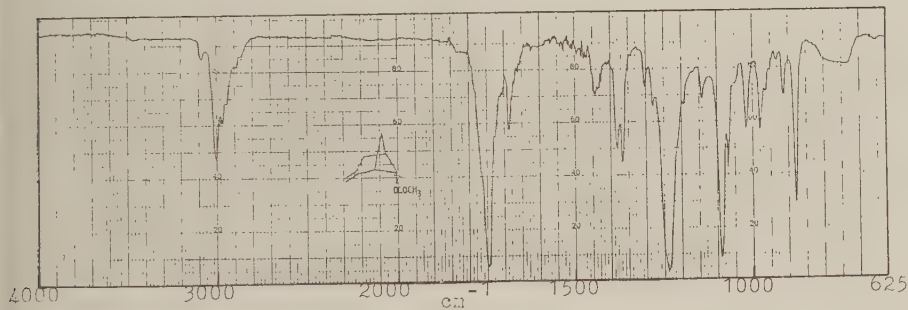
MS (70 eV): m/e (%) = 123 (8), 109 (5, $M^+ - \text{COCH}_3$), 104 (5), 95 (5),
 92 (6), 91 (6), 81 (12, C_6H_9^+), 79 (11, C_6H_7^+),
 66 (5, C_5H_6^+), 43 (100, COCH_3^+), 27 (7, C_2H_3^+).

Elementaranalyse:

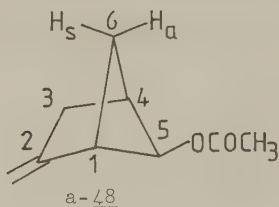
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.19) Ber.: C 71.03 H 7.95

Gef.: C 70.83 H 7.88

Abb. 21: IR-Spektrum von s-48



anti-5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (a-48)



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.37	t	1	6s-H; $J_{6s,6a} = 6.8 \text{ Hz}$; $J_{6s,5s} = 6.8 \text{ Hz}$
2.13	s	3	$-\text{CH}_3$
2.32	s m. F.K.	2	3-H ₂
2.56 - 2.70	(t)	2	4-H; 6a-H
3.02	dd	1	1-H; $J_{1,4} = 6.8 \text{ Hz}$; $J_{1,6a} = 2.8 \text{ Hz}$
4.41	d	1	5s-H; $J_{5s,6s} = 6.8 \text{ Hz}$
4.77	s	1	
5.04	s	1	$=\text{CH}_2$

Die Abbildung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von a-48 befindet sich im Allgemeinen Teil, Seite 29.

Entkopplungsversuche:

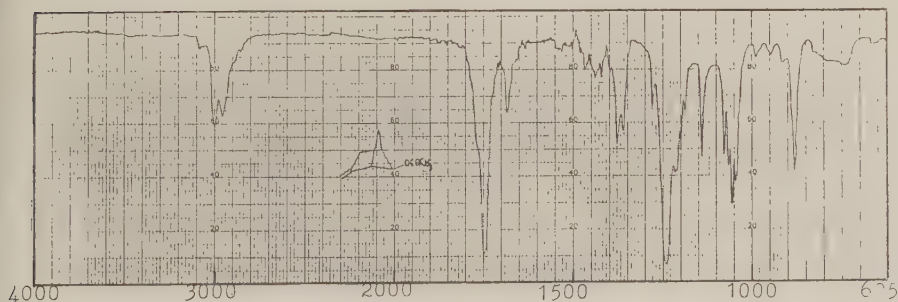
eingestrahlt δ/ppm	beobachtete Veränderungen δ/ppm
1.37 (t, 6s-H)	2.56 - 2.70 (2xd $\rightarrow$ 1xd, 1xs, 6a-H) 4.41 (d $\rightarrow$ s, 5s-H)
4.41 (d, 5s-H)	1.37 (t $\rightarrow$ d, 6s-H)

PFT- ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Zuordnung
21.02	q	$-\text{CH}_3$
33.05	t	$\text{C}-3^+$
37.20	t	$\text{C}-6^+$
41.89	d	$\text{C}-1^{++}$
54.57	d	$\text{C}-4^{++}$
83.79	d	$\text{C}-5$
103.26	t	$\text{C}-7$
147.64	s	$\text{C}-2$
171.16	s	$\text{C}=\text{O}$

IR (2% in CCl_4): u.a. 3080 w ($=\text{CH}_2$), 3000 s, 2960 m (CH), 1745 ss ($\text{C}=\text{O}$), 1685 m ($\text{C}=\text{C}$), 1380 m, 1362 m, 1240 ss ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$), 1140 m, 1080 m, 1066m 1055 s, 1045 s, 880 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

Abb. 22: IR-Spektrum von a-48



MS (70 eV): m/e (%) = 123 (7), 104 (5), 95 (5), 81 (10, $C_6H_9^+$),
79 (9, $C_6H_7^+$), 66 (5, $C_5H_6^+$), 53 (4, $C_4H_5^+$),
43 (100, $COCH_3^+$).

Elementaranalyse:

$C_9H_{12}O_2$ (152.19) Ber.: C 71.03 H 7.95
Gef.: C 71.03 H 7.90

Zur Photolyse von 45 wurden folgende Kontrollversuche gemacht:

a) 30 μ l c-45 (99.03%) wurden in 400 μ l Aceton- d_6 im NMR-Röhrchen unter 1H -NMR-Überwachung bei RT bestrahlt. Nach 40 min wurde die Photolyse beendet und die Lösung AGC analysiert:

AGC: Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm²

t_R = 1135 s (2.40%)

t_R = 1999 s (53.25%) s-48

t_R = 2170 s (1.99%)

t_R = 2205 s (30.36%) a-48 (+ c-45, % ?)

t_R = 2216 s (11.17%)

Dem GC konnten keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung von t-45 (t_R = 2506 s) entnommen werden. Aus der prozentualen Produktverteilung ergibt sich ein syn/anti-Isomerenverhältnis von 64:36. Die Aussagekraft dieses Wertes ist eingeschränkt, da unter den Säulenbedingungen c-45 und a-48 nicht getrennt analysiert werden.

b) Analog zu a) wurden 30 μ l t-45 (94.67%, 2.18% c-45) 30 min bestrahlt. Die AGC-Analyse ergab folgende Produktverteilung:

AGC: Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm²

$t_R = 1135$ s (1.00%)

$t_R = 1999$ s (61.25%) s-48

$t_R = 2204$ s (34.57%) a-48 (+ c-45, % ?)

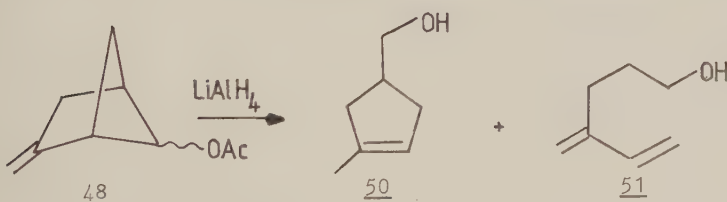
$t_R = 2463$ s (2.73%)

$t_R = 2506$ s - t-45

Ausgangsmaterial t-45 hatte sich vollständig umgesetzt. Wiederum liegt ein Isomerenverhältnis (s-48:a-48) von 64:36 vor.

Diese Versuche zeigen, daß sich unabhängig vom Ausgangsmaterial (c-45 oder t-45) das gleiche syn/anti-Epimerenverhältnis einstellt.

6.4.3. Reduktion von 5-Acetoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (48)



1.0 g (6.6 mmol) Acetat 48 in 10 ml abs. Ether wurden über einen Zeitraum von 0.5 h zu einer Suspension von 0.7 g (18 mmol) LiAlH_4 in 20 ml Ether unter Eiskühlung zugetropft. Das überschüssige LiAlH_4 wurde mit H_2O hydrolysiert, die org. Phase abgetrennt, die wässrige mit 20% H_2SO_4 bis pH 2 angesäuert und mit 2x10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit 2x5 ml H_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer (RT) entfernt. Der Rückstand (0.91 g) wurde

Kurzweg destilliert und AGC überprüft.

AGC: Säule B; 110° C; 1.2 kp/cm²

t_R	%	Zuordnung
1230 s	12.1	
1286 s	3.6	
1904 s	14.8	
1997 s	3.7	
2883 s	16.9	<u>50</u>
3044 s	17.1	<u>51</u>
3346	5.2	
3446	26.5	

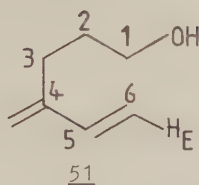
Das Rohprodukt wurde PGC getrennt. Zwei Produkte konnten an Hand ihrer ¹H-NMR-Spektren als 50 und 51 identifiziert werden, die im Einklang mit den Literaturdaten standen.

PGC: Säule J; 95° C; 120 ml/min N₂

$$t_R(\underline{50}) = 74 \text{ min}$$

$$t_R(\underline{51}) = 80 \text{ min}$$

4-Methylen-5-hexenol (51)



AGC: Säule B; 130° C; 1.2 kp/cm²

$t_R(51) = 1709 \text{ s}$ (97.46% rein)

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.33	s (br.)	1	-OH
1.79	m (quin, m. F.K.)	2	2-H ₂ ; $J_{2,1} \sim J_{2,3} \sim 6 - 7.5 \text{ Hz}$
2.32	t (br.)	2	3-H ₂ ; $J_{3,2} = 7.5 \text{ Hz}$
3.68	t	2	1-H ₂ ; $J_{1,2} = 6.2 \text{ Hz}$
4.90 - 5.40		4	
(darin: 5.0	s (br.)		7-H ₂
5.08	d		6E-H; $J_{6E,5} = 11 \text{ Hz}$ (teilw. verdeckt)
5.23	d		6Z-H; $J_{6Z,5} = 17.5 \text{ Hz}$
6.40	dd	1	5-H; $J_{5,6Z} = 17.5 \text{ Hz};$ $J_{5,6E} = 11 \text{ Hz}$

IR (Film): u.a. 3600 - 2600 ss (OH). 3080 m (=CH₂), 3000 w (=CH);
2940 s (CH), 2870 s (CH), 1630 w (C=C), 1595 s
(Dien), 1060 s, 1025 m, 990 s, 895 ss (=CH) cm⁻¹.

MS (70 eV): m/e (%) = 94 (26, $M^+ - H_2O$), 79 (39), 68 (100, $M^+ - C_2H_4O$),
 67 (64, $C_5H_7^+$), 53 (37, $C_4H_9^+$), 41 (41),
 39 (38).

Das 1H -NMR-Spektrum dieser Substanz war identisch mit dem Produktspektrum der Reduktion von 4-Methylen-5-hexenal (29).

6.4.3.1. Reduktion von 4-Methylen-5-hexenal (29)

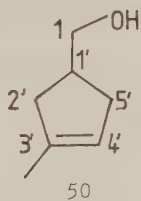
1.0 g (9.1 mmol) Aldehyd 29 in 10 ml abs. Ether wurden langsam zu einer bei $0^\circ C$ unter N_2 -Atmosphäre gerührten Suspension von 0.7 g (18 mmol) $LiAlH_4$ in 20 ml Ether getropft. Es wurde 3 h unter Eiskühlung gerührt. Danach wurde mit ca. 10 ml H_2O das überschüssige $LiAlH_4$ zersetzt, die org. Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit 20% H_2SO_4 angesäuert (pH 2) und mit 2x10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausb.: 0.98 g (96% d. Th.)

Das 1H -NMR-Spektrum war identisch mit Produkt 51.

Als zweites Produkt der Reduktion von Acetat 48 konnte (3-Methyl-3-cyclopenten-1-yl)methanol (50) identifiziert werden.

(3-Methyl-3-cyclopenten-1-yl)methanol (50)



$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.10 - 2.70	komplex	9	1'-H; 2'-H; 5-H ₂ ; -CH ₃
(darin:			
1.28	s (br.)	1	-OH
1.63	s (br.)	3	-CH ₃
3.50	d (br.)	2	1-H ₂ ; $J_{1,1'} = 6.0 \text{ Hz}$
5.22	s m. F.K.	1	4'-H

IR (Film): u.a. 3650 - 2700 s (=H), 3040 w (=CH), 2920 s (CH),
2835 s (CH), 2830 s (CH), 1660 w (C=C), 1445 m,
1380 w, 1075 w, 1045 s, 1015 m cm^{-1} .

Das MS-Spektrum wurde vom Substanzgemisch 50 und 51 aufgenommen.

MS (70 eV): m/e (%) = 112 (9, M^+), 94 (10, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 93 (10),
81 (55, $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 79 (100, C_6H_7^+), 67 (10),
53 (16), 41 (22), 39 (15).

6.4.4. Thermolyse von syn- und anti-5-Acetoxy-2-methylenbicyclo-
[2.1.1] hexan in der Gasphase (Kinetik)

In orientierenden Vorversuchen wurde s-48 im Ölbadthermostaten bei 149.8, 190.0 und 219.9° C thermolysiert. Hierzu wurden von einer Thermolyselösung, bestehend aus 80 µl n-Heptan, 10 µl s-48 und 10 µl n-Dekan als Standard, jeweils 10 µl in Schmelzpunktröhrchen, die mit Base deaktiviert waren, bei den oben genannten Temperaturen unterschiedlich lange thermolysiert. Die einzelnen Proben wurden im Eisbad abgeschreckt und AGC analysiert. In der folgenden Tabelle sind die Produktverteilungen in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit aufgetragen. Zur Analyse wurde Säule A (110° C; 2.3 kp/cm²) verwandt.

Tab. 65: Thermolyse von s-48 im Ölbadthermostaten

T ° C	Zeit min t _R	s- <u>48</u> 2022 s	a- <u>48</u> 2216 s	Σ/St 1714 s
149.8	0.0	99.27	0.62	0.8206
	10.0	99.18	0.64	0.8210
	60.0	99.20	0.64	0.8284
	1200.0	99.20	0.66	0.8223
190.0	30.0	99.14	0.71	0.8119
	60.0	99.13	0.77	0.8090
	120.0	99.07	0.82	0.8122
219.9	0.0	99.36	0.64	1.16 ⁺
	60.0	98.23	1.77	1.17 ⁺
	120.0	97.64	2.36	1.17 ⁺
	180.0	97.30	2.70	1.09 ⁺
	240.0	97.09	2.92	1.17 ⁺
	360.0	96.86	3.13	1.15 ⁺

Für die Thermolyse bei 219.9°C (+) wurde eine neue Stammlösung etwa gleicher Zusammensetzung wie bei den anderen Temperaturen eingesetzt.

Aus diesen orientierenden Vorversuchen konnte der Schluß gezogen werden, daß die syn-anti-Gleichgewichtseinstellung im Temperaturbereich um 200°C meßbar sein sollte. Weiterhin zeigten diese Versuche, daß ein syn-anti-Gleichgewicht von etwa 97 : 3 zu erwarten sein sollte.

Zur kinetischen Messung wurden jeweils $8\text{ }\mu\text{l}$ s-48 bzw. a-48 und $8\text{ }\mu\text{l}$ n-Dekan als innerer Standard in dem unter 6.1. beschriebenen System bei folgenden 7 Temperaturen thermolysiert: 183.0, 192.5, 199.0, 205.2, 214.1, 221.0 und 228.3°C . s-48 wurde bei den einzelnen Temperaturen jeweils 2x thermolysiert. Die Probenentnahme erfolgte in der unter 6.1. beschriebenen Weise: es wurden jeweils 7 Proben dem Reaktionskolben entnommen, in $40\text{ }\mu\text{l}$ n-Heptan aufgenommen und gaschromatographisch analysiert. Die einzelnen Proben wurden jeweils 2x auf Säule B analysiert. In der folgenden Tabelle sind die Retentionszeiten der einzelnen Produkte und die genauen Säulenbedingungen angegeben.

Tab. 66 : AGC der Thermolyse von 48 (Säule B; 130°C ; 1.0 kg/cm^2)

Verbindung	n-Dekan	s- <u>48</u>	a- <u>48</u>	c- <u>45</u>	t- <u>45</u>
t_{R} s	884	1447	1537	1643	2001

In den folgenden Tabellen sind die prozentualen Zusammensetzungen der einzelnen Thermolyseproben angeführt. Hierbei wurde die Summe der syn- und anti-Isomere gleich 100% gesetzt. Für diese Konzentrationen ist der Mittelwert zweier Einspritzungen mit den zugehörigen Abweichungen aufgeführt. Zusätzlich auftretende Produkte und ihr Prozentgehalt in Bezug auf die Gesamtheit aller auftretenden Produkte werden gesondert unter den einzelnen Tabellen angegeben.

Tab. 63: Thermolyse von a-48 in statischer Gasphase

 $P_0 = 0.8 \text{ mbar}$, $T_{\text{kor}} = 183.0^\circ \text{C}$

Zeit (min)	s-48	a-48	sta-48	Σ / St
0.0	1.26 ± 0.00	98.74 ± 0.00	100.00	
0.0	1.62 ± 0.02	98.48 ± 0.02	100.00 ⁺	
120.0	5.93 ± 0.00	94.07 ± 0.00	100.00	0.804
240.0	10.66 ± 0.00	89.34 ± 0.00	100.00	$0.669 \pm 0.003^+$
510.0	19.58 ± 0.07	80.42 ± 0.07	100.00	$0.657 \pm 0.005^+$
1440.0	44.82 ± 0.03	55.18 ± 0.03	100.00	0.739 ± 0.002
2130.0	56.86 ± 0.09	43.14 ± 0.09	100.00	0.833 ± 0.011
2880.0	67.71 ± 0.02	32.29 ± 0.03	100.00	0.800 ± 0.032
4380.0	81.39 ± 0.01	18.61 ± 0.01	98.89	0.827 ± 0.005
8640.0	94.98 ± 0.01	5.02 ± 0.01	99.01	0.834 ± 0.002

Zeit (min)	c-45	1751 s
4380.0	0.57	0.54
8640.0	0.99	-

+ Proben einer zweiten Thermolyse

 K_g noch nicht erreicht

Tab. 67: Thermolyse von s-48 in statischer Gasphase

 $P_0 = 0.7 \text{ mbar}$, $T_{\text{kor}} = 183.0^\circ \text{C}$

Zeit (min)	s-48	a-48	sta-48	Σ / St
0.0	100.00	0.00	100.00	
120.0	99.88 ± 0.00	0.12 ± 0.00	100.00	0.962 ± 0.002
240.0	99.78 ± 0.05	0.22 ± 0.05	100.00	1.052 ± 0.017
480.0	99.61 ± 0.03	0.39 ± 0.03	100.00	$0.846 \pm 0.007^+$
1200.0	99.30 ± 0.01	0.70 ± 0.01	100.00	1.038 ± 0.007
1440.0	99.22 ± 0.03	0.78 ± 0.03	100.00	$0.845 \pm 0.001^+$
2160.0	98.95 ± 0.05	1.05 ± 0.05	100.00	$0.780 \pm 0.001^+$
2760.0	98.81 ± 0.00	1.19 ± 0.00	100.00	1.159 ± 0.008
4140.0	98.53 ± 0.05	1.47 ± 0.03	100.00	1.058 ± 0.009
92.5 h	98.30 ± 0.02	1.70 ± 0.02	100.00	1.054 ± 0.003
141.0 h	98.22 ± 0.03	1.78 ± 0.03	100.00	1.037 ± 0.014
175.0 h	98.25 ± 0.01	1.75 ± 0.01	100.00	$1.004 \pm 0.003^+$

+ Proben einer zweiten Thermolyse

$$\bar{K}_g = s\text{-}48/a\text{-}48 = 98.235/1.765 = 55.657$$

Tab. 69: Thermolyse von $s\text{-}\underline{48}$ in statischer Gasphase

$$P_0 = 0.7 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 192.5^\circ \text{ C}$$

Zeit (min)	$s\text{-}\underline{48}$	$a\text{-}\underline{48}$	$sta\text{-}\underline{48}$	Σ/St
0.0	99.60 ± 0.01	0.40 ± 0.01	100.00	
0.0	99.31	0.69	100.00 ⁺	
60.0	99.61 ± 0.01	0.39 ± 0.01	100.00	0.775 ± 0.001
120.0	99.50 ± 0.01	0.50 ± 0.01	100.00	$0.912 \pm 0.006^{++}$
240.0	99.34 ± 0.01	0.66 ± 0.01	100.00	$0.931 \pm 0.023^{++}$
390.0	99.16 ± 0.01	0.84 ± 0.02	100.00	0.862 ± 0.011
480.0	99.04 ± 0.00	0.96 ± 0.00	100.00	0.861 ± 0.008
540.0	99.01 ± 0.03	0.99 ± 0.03	100.00	0.874 ± 0.052
900.0	98.69 ± 0.02	1.31 ± 0.02	100.00	$0.871 \pm 0.002^{+}$
1080.0	98.54 ± 0.03	1.46 ± 0.03	100.00	$0.982 \pm 0.006^{+}$
1260.0	98.47 ± 0.00	1.53 ± 0.00	100.00	$0.861 \pm 0.007^{+}$
1440.0	98.43 ± 0.03	1.57 ± 0.03	99.89	0.918 ± 0.021
2220.0	98.26 ± 0.02	1.74 ± 0.02	99.82	$0.970 \pm 0.013^{+}$
2400.0	98.22 ± 0.03	1.78 ± 0.03	99.83	$0.981 \pm 0.001^{+}$
61.0 h	98.07 ± 0.01	1.93 ± 0.01	99.74	$1.013 \pm 0.012^{+}$
86.0 h	98.12 ± 0.04	1.88 ± 0.04	99.67	$0.931 \pm 0.041^{+}$

Zeit (min)	$e\text{-}\underline{45}$
1440.0	0.11
2220.0	0.18
2400.0	0.17
61.0 h	0.26
86.0 h	0.33

⁺ Proben einer zweiten Thermolyse

⁺⁺ Mittelwert aus drei GC- Einspritzungen

$$K_g = s\text{-}\underline{48}/a\text{-}\underline{48} = 98.095/1.905$$

$$= 51.493$$

Tab. 70: Thermolyse von $a\text{-}\underline{48}$ in statischer Gasphase

$$P_0 = 0.7 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 192.5^\circ \text{ C}$$

Zeit (min)	$s\text{-}\underline{48}$	$a\text{-}\underline{48}$	$sta\text{-}\underline{48}$	Σ/St
0.0	1.38 ± 0.01	98.62 ± 0.01	100.00	0.804 ± 0.005
60.0	7.30 ± 0.02	92.70 ± 0.02	100.00	0.797 ± 0.005
180.0	17.91 ± 0.06	82.09 ± 0.01	99.88	0.822 ± 0.001
240.0	22.48 ± 0.12	77.52 ± 0.03	99.81	0.774 ± 0.004
300.0	27.06 ± 0.01	72.94 ± 0.01	99.82	0.805
360.0	30.72	69.28	99.74	0.796 ± 0.04
420.0	35.04 ± 0.05	64.96 ± 0.02	99.72	0.842
480.0	38.66	61.44	99.58	

Zeit (min)	$e\text{-}\underline{45}$
180.0	0.12
240.0	0.19
300.0	0.18
360.0	0.26
420.0	0.28
480.0	0.42

K_g noch nicht erreicht

1
2
3
4

Tab. 72 : Thermolyse von $s-\underline{48}$ in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.7 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 199.0^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$s-\underline{48}$	$a-\underline{48}$	$s+a-\underline{48}$	Σ/St
0.0	1.87	98.13		
60.0	12.13 ± 1.13	87.83 ± 1.13		0.660 ± 0.020
120.0	21.06 ± 0.01	78.94 ± 0.01	99.88	0.807 ± 0.004
180.0	29.19 ± 0.03	70.81 ± 0.03	99.69	0.812 ± 0.002
240.0	36.34 ± 0.01	63.66 ± 0.01	99.61	0.863 ± 0.003
300.0	42.61 ± 0.04	57.39 ± 0.04	99.60	0.872 ± 0.006
420.0	53.85 ± 0.02	46.15 ± 0.02	99.43	0.867 ± 0.001
480.0	58.32 ± 0.03	41.68 ± 0.03	99.38	0.882 ± 0.002
25.25 h	92.00 ± 0.01	8.00 ± 0.01	98.88	0.863 ± 0.014

Zeit (min)	$a-\underline{45}$
120.0	0.12
180.0	0.31
240.0	0.39
300.0	0.40
420.0	0.57
480.0	0.62
25.25 h	1.12

Nach 25.25 h noch kein Gleichgewicht

Tab. 71: Thermolyse von $s-\underline{48}$ in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.7 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 199.0^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$s-\underline{48}$	$a-\underline{48}$	$s+a-\underline{48}$	Σ/St
0.0	99.58	0.42		
0.0	100.00 ± 0.00	0.00^+		
30.0	99.57 ± 0.02	0.43 ± 0.02	100.00	0.950 ± 0.006
60.0	99.77 ± 0.00	0.23 ± 0.00	100.00	$0.908 \pm 0.004^+$
120.0	99.65 ± 0.01	0.35 ± 0.01	100.00	$0.805 \pm 0.003^+$
150.0	99.24 ± 0.02	0.76 ± 0.02	100.00	0.983 ± 0.002
180.0	99.44 ± 0.02	0.56 ± 0.02	100.00	$0.993 \pm 0.004^+$
310.0	99.10 ± 0.01	0.90 ± 0.01	100.00	0.934 ± 0.005
270.0	98.98 ± 0.02	1.02 ± 0.02	100.00	0.921 ± 0.001
300.0	99.13 ± 0.00	0.87 ± 0.00	100.00	$1.036 \pm 0.001^+$
330.0	98.84 ± 0.01	1.16 ± 0.01	100.00	1.023 ± 0.003
390.0	98.77 ± 0.03	1.23 ± 0.03	100.00	0.942 ± 0.005
420.0	98.93 ± 0.01	1.07 ± 0.01	100.00	$1.037 \pm 0.001^+$
450.0	98.69 ± 0.03	1.31 ± 0.03	99.92	1.012 ± 0.002
31.5 h	97.81 ± 0.01	2.19 ± 0.01	99.75	$0.940 \pm 0.040^+$
47.0 h	97.99	2.01	99.61	

Zeit (h)	$a-\underline{45}$
7.5	0.08
31.5	0.25
47.0	0.39

+ Proben einer zweiten Thermolyse

$$K_S = s-\underline{48}/a-\underline{48} = 97.99/2.01 = 48.751$$

Tab. 74: Thermolyse von a-48 in statischer Gasphase

P₀ = 0.7 mbar, T_{kor} = 205,2° C

Zeit (min)	s-48	a-48	sta-48	Σ/St
0.0	1.73	98.27	99.80	
30.0	10.24 ± 0.01	89.76 ± 0.01	99.87	1.106 ± 0.005
60.0	18.28 ± 0.07	81.72 ± 0.07	99.78	1.178 ± 0.002
90.0	25.11 ± 0.00	74.89 ± 0.00	99.73	1.104 ± 0.002
120.0	31.84 ± 0.06	68.16 ± 0.06	99.65	1.121 ± 0.004
150.0	37.64 ± 0.07	62.36 ± 0.07	99.61	1.126 ± 0.001
240.0	52.37 ± 0.15	47.63 ± 0.15	99.42	1.146 ± 0.010
23.5 h	96.57 ± 0.03	3.43 ± 0.03	99.00	1.098 ± 0.010

Zeit (min)	c-45
30.0	0.13
60.0	0.22
90.0	0.27
120.0	0.35
150.0	0.39
240.0	0.58
23.5 h	1.00

(K_a = s-48/a-48 = 96.57/3.43 = 28.155)

noch kein Gleichgewicht

Tab. 73: Thermolyse von a-48 in statischer Gasphase

P₀ = 0.6 mbar, T_{kor} = 205,2° C

Zeit (min)	s-48	a-48	sta-48	Σ/St
0.0	99.68			
15.0	99.63 ± 0.02	0.37 ± 0.02	100.00	1.247 ± 0.003
30.0	99.67 ± 0.01	0.33 ± 0.01	100.00	0.829 ± 0.008
60.0	99.39 ± 0.01	0.61 ± 0.01	100.00	1.188 ± 0.002
90.0	99.27 ± 0.02	0.73 ± 0.02	100.00	1.124 ± 0.006
120.0	99.14 ± 0.01	0.86 ± 0.01	100.00	1.229 ± 0.002
120.0	98.97 ± 0.01	1.03 ± 0.01	100.00	1.085 ± 0.009 [†]
150.0	98.88 ± 0.01	1.12 ± 0.01	100.00	1.202 ± 0.004 [†]
180.0	98.88 ± 0.04	1.12 ± 0.04	99.99	1.245 ± 0.001
180.0	98.80 ± 0.00	1.20 ± 0.00	100.00	1.176 ± 0.003 [†]
210.0	98.71 ± 0.01	1.29 ± 0.01	100.00	1.140 ± 0.034 [†]
240.0	98.63 ± 0.02	1.37 ± 0.02	99.89	1.199 ± 0.008 [†]
270.0	98.59 ± 0.02	1.41 ± 0.02	100.00	1.215 ± 0.012 [†]
24.0 h	97.87 ± 0.02	2.13 ± 0.02	99.58	1.195 ± 0.004 [†]

Zeit (min)	c-45
180.0	0.01
240.0	0.11
24.0 h	0.42

[†] Proben einer zweiten Thermolyse

K_s = s-48/a-48 = 97.87/2.13 = 45.948

Tab. 76: Thermolyse von $s\text{-}48$ in statischer Gasphase

$$P_0 = 0.7 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 214.1^\circ \text{C}$$

Zeit (min)	$s\text{-}48$	$a\text{-}48$	$st\text{-}48$	Σ/St
0.0	1.56	98.44	99.76	
30.0	18.83 ± 0.03	81.17 ± 0.03	99.75	0.850 ± 0.005
60.0	33.75	62.25	99.53	0.845
90.0	46.18 ± 0.05	53.82 ± 0.05	99.52	0.702 ± 0.001
120.0	55.09 ± 0.05	44.91 ± 0.05	99.29	0.902 ± 0.005
150.0	62.79 ± 0.07	37.21 ± 0.07	99.23	0.826 ± 0.001
180.0	69.18 ± 0.09	30.82 ± 0.09	99.07	0.847 ± 0.020
48.0 h	97.54 ± 0.01	2.46 ± 0.01	95.68	0.870 ± 0.001

Zeit (min)	$s\text{-}45$	$t\text{-}45$	1874 s	2137 s	2233 s
30.0	0.25	-	-	-	-
60.0	0.47	-	-	-	-
90.0	0.48	-	-	-	-
120.0	0.71	-	-	-	-
150.0	0.77	-	-	-	-
180.0	0.93	-	-	-	-
48.0 h	3.13	-	0.40	0.44	0.35

$$(K_A = s\text{-}48/a\text{-}48 = 97.54/2.46 = 39.650)$$

noch kein Gleichgewicht

Tab. 75: Thermolyse von $s\text{-}43$ in statischer Gasphase

$$P_0 = 0.7 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 214.1^\circ \text{C}$$

Zeit (min)	$s\text{-}43$	$a\text{-}43$	$st\text{-}43$	Σ/St
0.0	99.94	0.06	100.00	
0.0	99.64 ± 0.00	0.36 ± 0.00	100.00 ⁺	
15.0	99.48 ± 0.02	0.52 ± 0.02	100.00	1.137 ± 0.003
30.0	99.53 ± 0.01	0.47 ± 0.01	100.00	0.958 ± 0.006
45.0	99.21 ± 0.02	0.79 ± 0.02	100.00	1.167 ± 0.005
60.0	99.22 ± 0.02	0.78 ± 0.02	100.00	0.974 ± 0.022
75.0	98.91 ± 0.01	1.09 ± 0.01	100.00	1.171 ± 0.001
90.0	98.94 ± 0.01	1.06 ± 0.01	100.00	0.963 ± 0.003
105.0	98.70 ± 0.04	1.30 ± 0.04	100.00	1.189 ± 0.006
120.0	98.74 ± 0.01	1.26 ± 0.01	100.00	1.002 ± 0.001
135.0	98.44 ± 0.02	1.56 ± 0.02	100.00	1.317 ± 0.004
150.0	98.53 ± 0.01	1.47 ± 0.01	100.00	0.997 ± 0.003
180.0	98.43 ± 0.05	1.57 ± 0.01	100.00	0.993 ± 0.000
210.0	98.30 ± 0.03	1.70 ± 0.03	100.00	0.994 ± 0.027
24.75 h	97.77 ± 0.02	2.23 ± 0.02	98.83	1.241 ± 0.004
26.75 h	97.73 ± 0.01	2.27 ± 0.01	98.66	1.227 ± 0.005

Zeit (h)	$s\text{-}45$	1860 s
24.75 h	1.04	0.13
26.75 h	1.19	0.15

⁺ Proben einer zweiten Thermolyse.

$$K_S = s\text{-}48/a\text{-}48 = 97.73/2.27 = 43.053$$

Tab. 78: Thermolyse von $s\text{-}48$ in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.7 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 221.0^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$s\text{-}48$	$a\text{-}48$	$sta\text{-}48$	Σ/St
0.0	1.74	98.26	99.76	
15.0	15.13 ± 0.04	84.88 ± 0.04	99.78	0.797 ± 0.016
30.0	29.25 ± 0.10	70.75 ± 0.10	99.65	0.786 ± 0.004
60.0	51.16 ± 0.08	48.84 ± 0.08	99.38	0.747 ± 0.003
90.0	65.05 ± 0.11	34.93 ± 0.19	99.23	0.771 ± 0.002
120.0	75.46 ± 0.21	24.54 ± 0.20	99.14	0.731 ± 0.006
240.0	92.31 ± 0.05	7.70 ± 0.05	98.76	0.785 ± 0.005
25.0 h	96.35 ± 0.01	3.65 ± 0.01	95.80	0.787 ± 0.001

Zeit (min)	$o\text{-}45$	$t\text{-}45$	1677 s	1963 s
15.0	0.22	-	-	-
30.0	0.35	-	-	-
60.0	0.62	-	-	-
90.0	0.77	-	-	-
120.0	0.86	-	-	-
240.0	1.24	-	-	-
25.0 h	3.06	0.33	0.36	0.45

($k_a = s\text{-}48/a\text{-}48 = 96.35/3.65 = 26.397$)
noch kein Gleichgewicht.

Tab. 77: Thermolyse von $s\text{-}48$ in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.7 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 221.0^\circ \text{C}$

Zeit (min)	$s\text{-}48$	$a\text{-}48$	$sta\text{-}48$	Σ/St
0.0	99.76	0.24	100.00	
10.0	99.55 ± 0.04	0.45 ± 0.04	100.00	0.825 ± 0.019
15.0	99.12 ± 0.04	0.88 ± 0.04	100.00	$0.881 \pm 0.012^+$
20.0	99.35 ± 0.01	0.65 ± 0.01	100.00	0.830 ± 0.009
30.0	98.88 ± 0.01	1.12 ± 0.01	100.00	$0.899 \pm 0.001^+$
40.0	98.96 ± 0.01	1.04 ± 0.01	100.00	0.785 ± 0.005
45.0	98.66 ± 0.05	1.34 ± 0.05	100.00	$0.854 \pm 0.003^+$
60.0	98.63 ± 0.02	1.37 ± 0.02	100.00	0.785 ± 0.006
60.0	98.50 ± 0.02	1.50 ± 0.02	100.00	$0.859 \pm 0.010^+$
90.0	98.26 ± 0.11	1.74 ± 0.11	100.00	$0.875 \pm 0.004^+$
120.0	98.20 ± 0.02	1.80 ± 0.02	99.84	$0.899 \pm 0.009^+$
240.0	97.80 ± 0.02	2.20 ± 0.02	99.73	0.801 ± 0.002
360.0	97.65 ± 0.01	2.35 ± 0.01	99.33	0.798 ± 0.006
22.0 h	97.68 ± 0.02	2.32 ± 0.02	97.51	$0.840 \pm 0.011^+$
24.0 h	97.56	2.44	96.94	0.792

Zeit (min)	$o\text{-}45$	$t\text{-}45$	1677 s	1963 s
120.0	0.16	-	-	-
240.0	0.27	-	-	-
360.0	0.49	-	-	-
22.0 h	1.75	0.14	0.30	0.30
24.0 h	1.96	0.21	0.35	0.55

⁺ Proben einer zweiten Thermolyse

$$K_S = s\text{-}48/a\text{-}48 = 97.56/2.44 = 39.984$$

Tab. 80: Thermolyse von a-48 in statischer Gasphase

 $P_0 = 0.7 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 228.3^\circ \text{C}$

Zeit (min)	s-48	a-48	s+a-48	Σ/St
0.0	1.73	98.27	99.80	
15.0	25.51 ± 0.04	74.31 ± 0.11	99.66	0.902 ± 0.002
30.0	44.99 ± 0.06	55.01 ± 0.04	99.39	0.891 ± 0.002
45.0	59.74 ± 0.01	40.26 ± 0.01	99.18	0.901 ± 0.002
60.0	69.52 ± 0.01	30.48 ± 0.01	99.02	0.905 ± 0.002
75.0	76.61 ± 0.03	23.39 ± 0.03	98.97	0.878 ± 0.004
24.0 h	97.53	2.47	93.39	0.846

Zeit (min)	c-45	t-45	2085 s	2499 s
15.0	0.34	-	-	-
30.0	0.61	-	-	-
45.0	0.82	-	-	-
60.0	0.98	-	-	-
75.0	1.03	-	-	-
24.0 h	5.05	0.63	0.62	0.31

$$K_a = s-48/a-48 = 97.53/2.47 = 39.486$$

Tab. 79: Thermolyse von s-48 in statischer Gasphase

 $P_0 = 0.7 \text{ mbar}, T_{\text{kor}} = 228.3^\circ \text{C}$

Zeit (min)	s-48	a-48	s+a-48	Σ/St
0.0	99.71	0.29	100.00	
10.0	99.21 ± 0.03	0.79 ± 0.03	100.00	0.996 ± 0.001
15.0	99.20 ± 0.02	0.80 ± 0.02	100.00	$0.987 \pm 0.007^+$
25.0	98.78 ± 0.02	1.22 ± 0.02	100.00	1.097 ± 0.010
30.0	98.67 ± 0.03	1.33 ± 0.03	100.00	$0.922 \pm 0.002^+$
40.0	98.45 ± 0.01	1.55 ± 0.01	100.00	1.050 ± 0.001
45.0	98.36 ± 0.02	1.64 ± 0.02	100.00	$0.924 \pm 0.005^+$
55.0	98.44 ± 0.06	1.57 ± 0.06	100.00	0.782 ± 0.004
60.0	98.14 ± 0.04	1.86 ± 0.04	100.00	$0.965 \pm 0.007^+$
70.0	98.02 ± 0.05	1.98 ± 0.02	99.86	1.096 ± 0.018
75.0	97.98 ± 0.01	2.02 ± 0.01	100.00	$1.003 \pm 0.007^+$
90.0	97.82 ± 0.08	2.18 ± 0.08	100.00	$0.932 \pm 0.010^+$
24.0 h	97.45 ± 0.03	2.55 ± 0.03	95.12	$0.939 \pm 0.001^+$
25.0 h	97.31	2.69	93.99	0.906

Zeit (min)	c-45	t-45	2085 s	2499 s
70.0	0.14	-	-	-
24.0 h	4.10	0.43	0.60	0.43
25.0 h	4.19	0.55	0.63	0.49

 $^+$ Proben einer zweiten Thermolyse

$$K_s = s-48/a-48 = 97.31/2.69 = 36.175$$

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der syn-anti-Gleichgewichtseinstellung, wurde a-48 bei den Anfangsdrucken von 0.04 mbar, (1 μ l Reinsubstanz), 3 mbar (+n-Heptan) und 6 mbar (+Propen) thermolysiert. Die folgenden Tabellen geben die Produktverteilungen zu den einzelnen Thermolysezeitpunkten wieder.

Tab. 81: Thermolyse von a-48 in statischer Gasphase

$$P_o = 0.04 \text{ mbar (2x1 } \mu\text{l Reinsubstanz), } T_{kor} = 221.0^\circ \text{ C}$$

Zeit (min)	s- <u>48</u>	a- <u>48</u>	s+a- <u>48</u>	
0.0	1.26	98.74	100.00	ohne St.
30.0	27.42 $\pm$ 0.12	72.58 $\pm$ 0.12	99.54	
60.0	50.98 $\pm$ 0.22	49.02 $\pm$ 0.22	99.24	
90.0	63.67 $\pm$ 0.10	36.23 $\pm$ 0.10	99.06	
120.0	74.55 $\pm$ 0.15	25.45 $\pm$ 0.15	98.34	

Zeit (min)	c- <u>45</u>	t- <u>45</u>	1695 s	2011 s
30.0	0.46	-	-	-
60.0	0.76	-	-	-
90.0	0.94	-	-	-
120.0	1.24	0.16	0.13	0.13

Tab. 83: Thermolyse von a-48 in statischer Gasphase

P₀ = 6 mbar (+Propen), T_{kor} = 221.0° C

Zeit (min)	s-48	a-48	sta-48	Σ/St
0.0	10.43 ± 0.02	89.75	99.75	
30.0	37.62 ± 0.01	62.38 ± 0.01	99.54	0.969 ± 0.006
60.0	55.14 ± 0.06	44.86 ± 0.06	99.19	1.088 ± 0.003
90.0	68.30 ± 0.01	31.70 ± 0.01	99.02	1.080 ± 0.010
120.0	77.26 ± 0.05	22.74 ± 0.05	98.93	1.057 ± 0.009
150.0	83.61 ± 0.05	16.39 ± 0.05	98.81	1.131 ± 0.006
23.0 h	97.52 ± 0.06	2.48 ± 0.06	96.37	1.097 ± 0.001

Zeit (min)	c-45	t-45	1695 s	2011 s
0.0	0.25	-	-	-
30.0	0.44	-	-	-
60.0	0.81	-	-	-
90.0	0.98	-	-	-
120.0	1.07	-	-	-
150.0	1.19	-	-	-
23.0 h	3.30	0.33	-	-

Tab. 82: Thermolyse von a-48 in statischer Gasphase

P₀ = 3 mbar (+ 80 µl n-Heptan), T_{kor} = 221.0° C

Zeit (min)	s-48	a-48	sta-48	Σ/St
0.0	10.43 ± 0.02	89.57 ± 0.02	100.00	
30.0	36.85 ± 0.01	63.15 ± 0.01	100.00	1.014 ± 0.001 ⁺
60.0	53.76 ± 0.01	46.24 ± 0.01	100.00	1.009 ± 0.005 ⁺
90.0	68.15 ± 0.06	31.85 ± 0.06	99.20	0.946 ± 0.006 ⁺
120.0	77.75 ± 0.03	22.25 ± 0.03	99.15	0.862 ± 0.011 ⁺
150.0	83.23	16.77	98.81	0.873
180.0	87.90 ± 0.05	12.10 ± 0.05	98.77	1.187 ± 0.009
22.5 h	97.84 ± 0.02	2.16 ± 0.02	96.93	1.127 ± 0.073

Zeit (min)	a-45	t-45	1695 s	2011 s
90.0	0.80	-	-	-
120.0	0.85	-	-	-
150.0	1.19	-	-	-
180.0	1.23	-	-	-
22.5 h	2.44	0.26	0.24	0.13

⁺ Mittelwerte aus PPG- und OV 101- Säulen-Einspritzung

Den vorangehenden Tabellen kann man entnehmen, daß neben der syn-anti-Epimerisierung offenkettige Produkte, in verstärktem Maße c-43, auftreten. Allerdings ist ihr Anteil für die kinetische Auswertung vernachlässigbar klein, wie die Aufstellung aller auftretenden Nebenprodukte (in %) bei den einzelnen Temperaturen und der letzten Zeit, die für die Berechnung von k-Werten herangezogen wurde, zeigt.

Tab. 84: Summe der nicht epimeren Nebenprodukte bei der jeweils längsten Thermolysezeit für die Berechnung von k-Werten

T °C	a- <u>47</u> Startm.	s- <u>47</u> Startm.
228.3	1.03 %	0.00 %
221.0	1.24 %	0.49 %
214.1	0.93 %	0.00 %
205.2	0.58 %	0.00 %
199.0	1.12 %	0.08 %
192.5	0.42 %	0.18 %
184.0	0.99 %	0.00 %

Zur Berechnung der kinetischen Parameter wurde für jeden Zeitpunkt und jede Temperatur die Summe der Geschwindigkeitskonstanten ($k_a + k_s$) nach dem Ansatz für eine reversible Reaktion 1.Ordnung (s. Kap. 6.3.5) berechnet. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten $K = [s-48]_{eq} / [a-48]_{eq}$ wurde größtenteils das syn-anti-Verhältnis herangezogen, das aus der Thermolyse von s-48 als Startmaterial experimentell recht genau bestimmt werden konnte. Messung des Gleichgewichtes mit a-48 als Startmaterial wurde durch extrem lange Thermolysezeiten und verstärkter Nebenproduktbildung erschwert. Bestimmung von K durch rechnerische Iteration der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten k_s und k_a unter Anpassung an die prozentuale Verteilung lieferte keine vernünftigen

Ergebnisse, da ausgehend von s-48 als Startm. auf Grund der ungünstigen Gleichgewichtslage k_s sehr schlecht gemessen werden konnte.

In der folgenden Tabelle sind die arithmetischen Mittelwerte sowie durch lineare Regression bestimmte Mittelwerte (jeweils der zweite Wert) mit Standardabweichung für die Summe der Geschwindigkeitskonstanten ($k_a + k_s$) in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt. Für die mit linearer Regression ermittelten Werte ist der jeweilige Korrelationskoeffizient angeführt.

Tab.85: ($k_a + k_s$)-Werte für die syn-anti-Epimerisierung von 48
(berechnet als reversible Reaktion 1.Ordnung)

T °C	$(k_a + k_s)_s \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	$(k_a + k_s)_a \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
183.0	7.966 ± 0.896 6.951 ± 0.155 R = 0.998509	6.758 ± 0.138 6.548 ± 0.031 R = 0.999934
192.5	15.76 ± 1.44 17.49 ± 0.49 R = 0.998509	17.12 ± 0.30 16.75 ± 0.13 R = 0.999850
199.0	29.94 ± 2.17 31.64 ± 0.98 R = 0.997671	30.79 ± 0.16 30.74 ± 0.09 R = 0.999980
205.2	60.28 ± 14.3 61.51 ± 4.45 R = 0.979667	51.38 ± 0.64 51.97 ± 0.16 R = 0.999981
214.1	109.1 ± 8.0 104.3 ± 8.50 R = 0.971402	115.7 ± 7.62 112.7 ± 1.94 R = 0.999980
221.0	212.5 ± 24.4 167.5 ± 21.5 R = 0.954011	200.5 ± 7.30 203.9 ± 1.34 R = 0.999914
221.0	$P_o = 0.04 \text{ mbar}$	198.0 ± 4.30 203.4 ± 6.59 R = 0.998951
221.0	$P_o = 3 \text{ mbar}$	200.5 ± 5.0 205.4 ± 3.05 R = 0.999559
221.0	$P_o = 6 \text{ mbar}$	203.1 ± 2.90 202.9 ± 1.63 R = 0.999903
228.3	310.8 ± 32.7 275.9 ± 20.1 R = 0.981973	334.3 ± 13.5 345.7 ± 4.61 R = 0.999733

Mit $K = k_s/k_a$ lassen sich die (k_a+k_s) -Werte in die individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_s (Umlagerung $s\text{-}48 \rightleftharpoons a\text{-}48$) und k_a (Umlagerung $a\text{-}48 \rightleftharpoons s\text{-}48$) aufteilen. In Tabelle 86 sind diese k-Werte angeführt. Das jeweilige Startmaterial ist durch den zweiten tiefgestellten Index gekennzeichnet.

Tab. 86: Individuelle Geschwindigkeitskonstanten der Thermoylse von 48

T °C	K	$k_{s_s} \times 10^7$ [s ⁻¹]	$k_{a_s} \times 10^6$ [s ⁻¹]	$k_{s_a} \times 10^7$ [s ⁻¹]	$k_{a_a} \times 10^6$ [s ⁻¹]
183.0	55.657	1.227	6.828	1.156	6.432
192.5	51.493	3.330	17.15	3.190	16.43
199.0	46.619	6.359	31.00	6.456	30.10
205.2	45.948	13.10	60.20	11.07	50.86
214.1	41.283	23.68	102.0	26.66	110.1
221.0	39.984	40.86	163.4	49.75	198.9
221.0	P _O = 0.04 mbar			49.64	198.5
221.0	P _O = 3 mbar			50.11	200.4
221.0	P _O = 6 mbar			49.52	198.0
228.3	37.760	74.22	268.5	89.18	336.7

Unter Verwendung der oben angeführten k-Werte wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die folgenden Arrheniusgleichungen berechnet:

$$\lg ((k_a + k_s) / s^{-1}) = (12.48 \pm 0.57) - (36.72 \pm 1.26) / \Theta$$

$$R = - 0.997075$$

$$\lg (k_{a_s} / s^{-1}) = (12.43 \pm 0.58) - (36.63 \pm 1.26) / \Theta$$

$$R = - 0.997038$$

$$\lg (k_{s_s} / s^{-1}) = (12.69 \pm 0.53) - (40.82 \pm 1.15) / \Theta$$

$$R = - 0.998009$$

$$\lg ((k_a + k_s) / s^{-1}) = (13.93 \pm 0.15) - (39.86 \pm 0.33) / \Theta$$

$$R = - 0.999834$$

$$\lg (k_{a_a} / s^{-1}) = (13.88 \pm 0.15) - (39.78 \pm 0.33) / \Theta$$

$$R = - 0.999833$$

$$\lg (k_{s_a} / s^{-1}) = (14.02 \pm 0.20) - (43.71 \pm 0.44) / \Theta$$

$$R = - 0.999752$$

Zur Kontrolle der Massenbilanz war den Thermolysen von 48 ein in diesem Temperaturbereich inerter Standard (n-Dekan) zugesetzt. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der einzelnen Σ /St-Werte einer Thermolyse mit den zugehörigen Standardabweichungen aufgelistet. Unter den einzelnen Mittelwerten steht der maximale, prozentuale Fehler, der bei der Mittelwertbildung der Σ /St-Verhältnisse einer Probe aus 2 GC-Analysen auftrat.

Tab. 87: Mittelwerte Σ /St der Thermolyse von 48

T °C	a- <u>48</u> Start.	s- <u>48</u> Startm.
228.3	0.877 $\pm$ 0.023 (2.6%) (0.5%)	0.988 $\pm$ 0.124 (12.5%) 0.953 $\pm$ 0.032 (3.3%) (1.6%)
221.0	0.772 $\pm$ 0.024 (3.1%) (2.0%)	0.803 $\pm$ 0.020 (2.5%) 0.872 $\pm$ 0.023 (2.6%) (2.3%)
214.1	0.837 $\pm$ 0.067 (8.0%) (2.4%)	1.207 $\pm$ 0.060 (5.0%) 0.983 $\pm$ 0.018 (1.8%) (2.7%)
205.2	1.126 $\pm$ 0.028 (2.5%) (1.9%)	1.144 $\pm$ 0.161 (14.1%) 1.173 $\pm$ 0.046 (3.9%) (3.1%)
199.0	0.852 $\pm$.030 (3.5%) (1.6%)	0.966 $\pm$ 0.040 (4.1%) 0.953 $\pm$ 0.089 (9.3%) (4.3%)
192.5	0.806 $\pm$ 0.021 (2.7%) (0.6%)	0.876 $\pm$ 0.053 (6.0%) 0.944 $\pm$ 0.059 (6.2%) (4.4%)
183.0	0.806 $\pm$ 0.036 (4.5%) (4.0%)	1.051 $\pm$ 0.058 (5.5%) 0.869 $\pm$ 0.095 (11.0%) (1.6%)

Es zeigt sich, daß auftretende Schwankungen im Σ /St-Verhältnis offenbar statistischer Natur sind und insbesondere auf den GC-Analysefehler zurückzuführen sind.

6.4.5. Strömungspyrolyse von s-48

Je 2 μ l s-48 wurden unter ziehendem Vakuum (0.01 mm Hg) durch ein 50 cm Quarzrohr ($\varnothing = 2$ cm) in eine N₂(l) gekühlte Falle kondensiert. Die Pyrolysate wurden in 40 μ l n-Heptan aufgenommen und AGC analysiert (jeweils 2 μ l). Es wurde bei 400, 440 und 480° C thermolysiert. In der folgenden Tabelle sind die auftretenden Produkte mit ihren prozentualen Anteilen angeführt.

Tab. 88: Strömungspyrolyse von s-48

T °C			400 ¹	440 ¹	480 ¹	480 ²
Verbg.	t _R s ¹	t _R s ²				
s- <u>48</u>	1460	1951	80.86	39.99	6.46	6.36
a- <u>48</u>	1569	2031	5.16	2.96	0.51	0.51
	1606		0.12	0.42		
c- <u>45</u>	1735	2182	8.75	36.13	57.43	58.76
	1808	2295	2.23	9.80	16.46	16.33
t- <u>45</u>	2059	2477	2.27	10.17	18.20	17.92
	2150		0.26	0.23	0.06	
	2483		0.35	0.29	0.43	
		2477				0.12
		2525				0.05

1) Säule B; 130° C; 1.2 kp/cm²

2) Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm²

Die Strömungspyrolyse zeigt, daß s-48 bei höheren Temperaturen zu etwa 75% zu den offenkettigen Acetaten c-45 und t-45 fragmentiert. Die Bildung von c-45 ist hierbei etwa um den Faktor 3 gegenüber der Bildung von t-45 begünstigt. Neben 3 kleineren Verunreinigungen, die insgesamt etwa 1% des Gesamtproduktgemisches ausmachen, wird nur noch ein zusätzliches Produkt gebildet, das einen prozentualen Anteil besitzt, der in etwa mit dem von t-45 vergleichbar ist. Weitere Produkte wurden nicht beobachtet.

6.5. Synthese von syn- und anti-5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo-
[2.1.1]hexan (s-19, a-19)

6.5.1. 1-Carbomethoxy-4-methylen-1,5-hexadien (46)
 (5-Methylen-2,6-heptadiensäuremethylester)

a) Carbomethoxymethyltriphenylphosphoniumbromid (70-1)



70-1

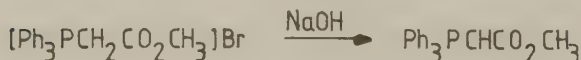
In eine Lösung von 87.33 g (0.33 mol) Triphenylphosphin in 400 ml Benzol wurden unter Rühren 48.5 g (0.32 mol) Bromessigsäuremethylester innerhalb von 30 min zugetropft und über Nacht gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Benzol und Petrolether gewaschen und im Vakuum bei ca. 50° C getrocknet.

Ausb.: 118.75 g (89% d. Th.)

Smp.: 164° C

Lit.¹²⁰⁾ 163° C

b) Carbomethoxymethyltriphenylphosphoran (70)



70-1

70

40.0 g (0.096 mol) Phosphoniumbromid 70-1 wurden in ca. 1 l H₂O gelöst. Es wurden einige Tropfen Phenolphthaleinlg. zugegeben

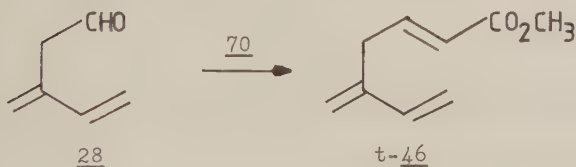
und mit 10% wässriger NaOH bis um Umschlag titriert. Der ausfallende Niederschlag wurde gesammelt und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 31.0 g (97% d. Th.)

Smp.: $162^{\circ} C$

Lit.¹²¹⁾ 162 - $163^{\circ} C$

c) trans-1-Carbomethoxy-4-methylen-1,5-hexadien (t-46)



1.6 g (0.017 mol) Aldehyd 28 (ca. 80%; + 34) wurden zu einer unter N_2 -Atmosphäre gerührten Suspension von 12.0 g (0.036 mol) Phosphoran 70 in 200 ml trockenem Benzol gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitgehend abgezogen, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen, das ausfallende Phosphinoxid abfiltriert und das Filtrat erneut eingeeengt. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Nachdem nur noch wenig Phosphinoxid im Rückstand enthalten war, wurde dieser Kurzweg destilliert. Es wurden 1.62 g Destillat aufgefangen. Das Destillat wurde AGC überprüft.

AGC: Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm²

Retentionszeit [s]	Substanz (%)
t _R = 706	Benzol (29.90)
t _R = 2307	(0.59)
t _R = 2397	(5.24)
t _R = 2444	(7.78)
t _R = 2755	(4.68)
t _R = 3075	t- <u>46</u> (58.14)

Ausb.: ca. 0.94 g (36% d. Th.)

Das rohe Produktgemisch wurde PGC getrennt.

PGC: Säule H; 120° C; 120 ml/min N₂

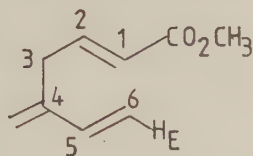
$$t_R(t-\underline{46}) = 36 \text{ min}$$

Die Reinheit wurde auf Säule A überprüft.

AGC: Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm²

$$t_R(t-\underline{46}) = 3068 \text{ s (98.74\%)}$$

trans-1-Carbomethoxy-4-methylen-1,5-hexadien (t-46)



t-46

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
3.10	d(t)	2	3-H ₂ ; $J_{3,2} = 6.7 \text{ Hz}$; $J_{3,1(x)} = 1.2 - 1.6 \text{ Hz}$
3.72	s	3	-OCH ₃
5.00 - 5.36		4	
(darin:			
5.03	s (br.)		7-H ₂
5.12	s (br.)		
5.08	d		6E-H; $J_{6E,5} \sim 10 \text{ Hz}$
5.18	d		6Z-H; $J_{6Z,5} = 17.5 \text{ Hz}$
5.87	dt	1	1-H; $J_{1,2} = 15.6 \text{ Hz}$; $J_{1,3} = 1.6 \text{ Hz}$
6.40	dd m. F.K.	1	5-H; $J_{5,6Z} = 17.5 \text{ Hz}$; $J_{5,6E} = 10.3 \text{ Hz}$; $J_{\text{F.K.}} = 0.8 \text{ Hz}$
7.02	dt	1	2-H; $J_{2,1} = 15.6 \text{ Hz}$; $J_{2,3} = 6.7 \text{ Hz}$

PFT- ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Zuordnung
34.29	t	C-3
51.33	q	$-\text{OCH}_3$
114.32	t	$\text{C}-6^+$
117.93	t	$\text{C}-7^+$
122.41	d	C-1
137.99	d	C-5
146.40	d	C-2
142.79	s	C-4
166.84	s	$\text{C}=\text{O}$

IR (2% in CCl_4): u.a. 3110 w ($=\text{CH}_2$), 3010 w ($=\text{CH}$), 2970 m (CH), 2860 w (CH), 1735 ss ($\text{C}=\text{O}$), 1670 m ($\text{C}=\text{C}$), 1605 m (Dien), 1445 s, 1325 m, 1280 s, 1220 m, 1205 m, 1170 s, 1045 m, 990 s, 905 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e (%) = 152 (1, M^+), 151 (1, M^+-1), 137 (5, M^+-CH_3), 121 (7, M^+-OCH_3), 93 (100, $\text{M}^+-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 92 (38), 91 (56), 77 (48), 65 (13), 59 (11, CO_2CH_3^+), 53 (33, C_4H_5^+), 41 (23, C_3H_5^+), 39 (44, C_3H_3^+).

UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 206.5$ (29000), 270 (140), 280 (105)

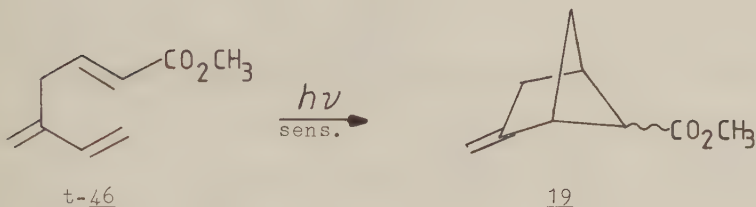
Elementaranalyse:

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.19)

Ber.: C 71.03 H 7.95

Gef.: C 71.04 H 7.84

6.5.2. 5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan, syn- und anti (s-19, a-19)



0.51 g (3.35 mmol) Ester t-46 wurden in 50 ml Aceton unter Eiskühlung durch einen Quarzschacht unter Stickstoffatmosphäre bestrahlt. Nach 1 h wurde die Photolyse beendet und AGC untersucht.

AGC: Säule A; 130° C; 2.3 kp/cm²

$$t_R(\text{s-}\underline{19}) = 1458 \text{ s (76.84\%)}$$

$$t_R(\text{a-}\underline{19}) = 1559 \text{ s (15.95\%)}$$

$$t_R(\text{t-}\underline{46}) = 1819 \text{ s (7.22\%)}$$

Die Bildung von Ester c-46 wurde während der Photolyse nicht beobachtet. Das Aceton wurde weitgehend unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand Kurzweg destilliert. Man erhielt 1.26 g Substanz, die laut AGC 52.8% Aceton, 34.3% s-19 und 7.3% a-19 enthielt.

Die bicyclischen Produkte wurden durch PGC gereinigt und getrennt. Nach der ersten Trennung erhielt man 0.21 g an bicyclischen Produkten, die ein Isomerenverhältnis von 98.5 : 1.5/syn : anti (Peak 1) und 50 : 50/syn : anti (Peak 2) aufwiesen. Peak 2 wurde erneut auf derselben Säule getrennt.

Ausb.: 0.21 g (1xPGC; 42% d. Th.)

PGC: Säule H; 115° C; 105 ml/min N₂

$$t_R(\text{s-}\underline{19}) = 23 \text{ min}$$

$$t_R(\text{s-}\underline{19}) = 27 \text{ min}$$

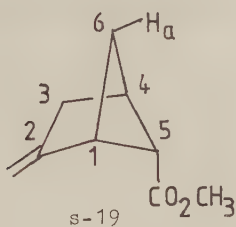
Die Reinheit der Isomere s-19 und a-19 wurde AGC überprüft.

AGC: Säule A; 110° C; 2.3 kp/cm²

$$t_R(\text{s-}\underline{19}) = 1931 \text{ s} \quad (98.51\% \text{ s-}\underline{19}, 1.46\% \text{ a-}\underline{19})$$

$$t_R(\text{a-}\underline{19}) = 2102 \text{ s} \quad (93.11\% \text{ a-}\underline{19}, 6.50\% \text{ s-}\underline{19})$$

syn-5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-19)



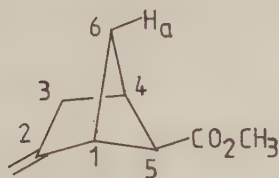
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.09	d	1	6s-H; $J_{6s,6a} = 6.6 \text{ Hz}$
1.70	dq	1	6a-H; $J_{6s,6a} = 6.6 \text{ Hz};$ $J_{6a,3} = J_{6a,4} = J_{6a,1} = 2.9 \text{ Hz}$
2.15	d m. F.K. (6 Linien)	1	3x-H; $J_{3x,3n} = 14.4 \text{ Hz};$ $J_{\text{F.K.}} = 1.6 - 1.8 \text{ Hz}$
2.39	d.m. F.K. AB-Syst.	1	3n-H; $J_{3n,3x} = 14.4 \text{ Hz};$ $J_{\text{F.K.}} = 1.5 \text{ Hz}$
2.72	q	1	5a-H; $J_{5,1} \sim J_{5,4} \sim$ $J_{5,3} \sim 2.5 - 2.9 \text{ Hz}$
2.82	d m. F.K.	1	4-H; $J_{4,1} = 6.5 \text{ Hz}$
3.19	dt	1	1-H; $J_{1,4} = 6.5 \text{ Hz};$ $J_{1,5a} = J_{1,6a} = 2.9 \text{ Hz}$
3.60	s	3	-OCH ₃
4.79	s (br.)	1	=CH ₂
5.07	s (br.)	1	

Entkopplungsexperimente:

eingestrahlt δ /ppm	beobachtete Veränderungen δ /ppm
1.09 (d; 6s-H)	1.70 (dq $\rightarrow$ a; 6a-H)
1.70 (dq; 6a-H)	1.09 (d $\rightarrow$ s; 6s-H)
	2.39 (d m. F.K. $\rightarrow$ d - 1 F.K.; 3n-H)
	2.84 (d m. F.K. $\rightarrow$ d - 1 F.K.; 4-H)
	3.19 (dt $\rightarrow$ dd; 1-H)
2.15 (d; 3x-H)	2.39 (d $\rightarrow$ s (br.); 3n-H)
	2.72 (q $\rightarrow$ t; 5a-H)
2.39 (d m. F.K.; 3n-H)	1.70 (dq $\rightarrow$ dt; 6a-H)
	2.15 (d $\rightarrow$ s (br.); 3x-H)
2.72 (q; 5a-H)	2.15 (d m. F.K. $\rightarrow$ d - 1 F.K.; 3x-H)
	3.19 (dt $\rightarrow$ dd; 1-H)
	2.84 (Signalveränderung; 4-H)
2.84 (dq; 4-H)	1.70 (dq $\rightarrow$ dt; 6a-H)
	2.15 (d m. F.K. $\rightarrow$ d - 1 F.K.; 3x-H)
	2.39 (d m. F.K. $\rightarrow$ d - 1 F.K.; 3n-H)
	3.19 (dt $\rightarrow$ t; 1-H)
3.19 (dt; 1-H)	1.70 (dq $\rightarrow$ dt; 6a-H)
	2.72 (q $\rightarrow$ t; 5a-H)
	2.84 (dq $\rightarrow$ s (br.); 4-H)

anti-5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (a-19)



a-19

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3/TMS)

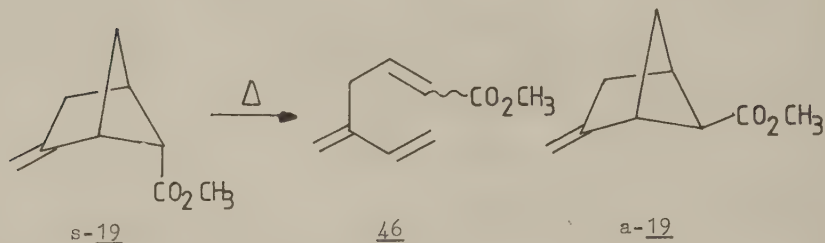
δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.29	t	1	6s-H; $J_{6s,6a} = J_{6s,5s} = 7.5 \text{ Hz}$
2.30	s(quin)	2	3-H ₂
2.38	d	2	6a-H; $J_{6a,6s} = 7.5 \text{ Hz}$
2.41	m		5s-H
2.84	d m. F.K.	1	4-H; $J_{4,1} = 6.8 \text{ Hz}$
3.19	dd	1	1-H; $J_{1,4} = 6.8 \text{ Hz}$ $J_{1,5s} = 2.6 \text{ Hz}$
3.70	s	3	-OCH ₃
4.72	s (br.)	1	=CH ₂
5.03	s (br.)	1	=CH ₂

Entkopplungsexperimente:

eingestrahlt δ/ppm	beobachtete Veränderungen δ/ppm
1.29 (t; 6s-H)	2.38 u. 2.41 (d $\rightarrow$ s, m - 1 F.K.; 6a-H, 5s-H)
3.19 (dd; 1-H)	2.84 (d(quin) $\rightarrow$ s (br.); 4-H) 2.38 u. 2.41 (Signalveränderung)

Die $^1\text{H-NMR}$ Daten für s-19 und a-19 stehen im Einklang mit den Literaturdaten.

6.5.3. cis-1-Carbomethoxy-4-methylen-1,5-hexadien (c-46)
 (Strömungspyrolyse von syn-5-Carbomethoxybicyclo[2.1.1]-
 hexan (s-19))



Jeweils 2 μl s-19 wurden durch ein Septum in ein 50 cm Quarzrohr ($\varnothing = 2$ cm) unter ziehendem Vakuum (0.001 mm Hg) injiziert. Die auftretenden Produkte wurden in einer $\text{N}_2(1)$ -gekühlten Vorlage aufgefangen, in 40 μl n-Heptan aufgenommen und AGC untersucht. In der folgenden Tabelle sind die jeweiligen Konzentrationen der auftretenden Produkte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur aufgeführt. Die Proben RT bis 380°C wurden jeweils auf Säule A (130°C ; 2.3 kp/cm^2) analysiert. Die Probe 380°C wurde außerdem auf Säule B (130°C ; 1.2 kp/cm^2) untersucht.

Tab. 89: Produktverteilung der Strömungspyrolyse von s-19

Verbg.	s- <u>19</u>		a- <u>19</u>	t- <u>46</u>		c- <u>46</u>
t_R [s] A	1388	1463	1565	1693	1832	1548
T [$^\circ\text{C}$]						
RT	99.13	0.87				
240	98.14	1.28		0.58		
280	91.99	6.31		0.98	0.74	
330	52.18	22.97		13.69	11.16	
380	0.18	16.65	10.71	0.24	40.75	31.46
t_R s B	1581	1657		2491	1780	
380	16.73	9.95		40.05	31.51	

Unter gleichen Reaktionsbedingungen wie oben (380°C) wurden $20\text{ }\mu\text{l}$ Portionen s-19 thermolysiert. Die Produkte wurden in $2\times 40\text{ }\mu\text{l}$ n-Heptan aufgenommen. Das gesammelte Produktgemisch wies folgende Verteilung auf:

25.79% s-19, 14.26% a-19, 34.04% t-46 und 25.92% c-46.

Um die Konzentration der offenkettigen Produkte zu erhöhen, wurde die n-Heptan-Lsg. erneut in $20\text{ }\mu\text{l}$ Portionen unter den gleichen Bedingungen thermolysiert. Das gesammelte Produktgemisch wies nun folgende Verteilung auf:

10.63% s-19, 6.73% a-19, 46.95% t-46 und 35.69% c-46.

Die Isomeren wurden PGC getrennt.

PGC: Säule K; 110°C ; 110 ml/min N_2

$$t_{\text{R}}(\text{19}) = 30\text{ min}$$

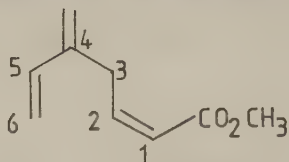
$$t_{\text{R}}(\text{c-46}) = 36\text{ min}$$

$$t_{\text{R}}(\text{t-46}) = 60\text{ min}$$

Ester c-46 wurde in 99% Reinheit abgetrennt. Als Verunreinigung war s-19 und a-19 enthalten.

AGC: Säule B; 130°C ; 1.2 kp/cm^2

$$t_{\text{R}}(\text{c-46}) = 1761\text{ s (99.00\% c-46; 0.59\% s-19; 0.27\% a-19)}$$

cis-1-Carbomethoxy-4-methylen-1,5-hexadien (c-46)c-46¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃/TMS)

δ/ppm	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
3.60	d m. F.K.	2	3-H ₂ ; J _{3,2} = 6.9 Hz
3.70	s	3	-OCH ₃
5.00 - 5.40		4	
(darin:			
5.06	s	(2)	7-H ₂
5.08	d	(1)	6E-H; J _{6E,5} = 11 Hz
5.24	d	(1)	6Z-H; J _{6Z,5} = 17.5 Hz)
5.84	dt	1	1-H; J _{1,2} = 11.4 Hz; J _{1,3} = 1.7 Hz
6.10 - 6.64		2	
(darin:			
6.26	dt	(1)	2-H; J _{2,3} = 6.9 Hz; J _{2,1} = 11.4 Hz
6.40	dd	(1)	5-H; J _{5,6E} = 11.1 Hz; J _{5,6Z} = 17.5 Hz)

IR (1% in CCl_4): u.a. 3070 w ($=\text{CH}_2$), 2980 w, 2950 w, 1720 ss ($\text{C}=\text{O}$),
1645 m ($\text{C}=\text{C}$), 1595 m (Dien), 1440 m, 1405 m,
1205 s, 1170 s, 990 m, 905 s ($=\text{CH}$) cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e (%) = 152 (2, M^+), 137 (5, M^+-CH_3), 121 (13, M^+-
 OCH_3), 93 (100, $\text{M}^+-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 92 (34), 91 (50),
77 (41), 59 (9, CO_2CH_3^+), 52 (23).

Elementaranalyse:

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.19)	Ber.:	C	71.03	H	7.95
	Gef.:	C	70.90	H	7.90

7. Verwendete Konstanten

a) Konstanten:

Gaskonstante: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $= 1.9872 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Plancksches Wirkungsquantum: $h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Boltzmannsche Konstante: $k_b = 1.38054 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

b) Einheiten und Umrechnungsfaktoren:

Energie: $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$

Temperatur: $0^\circ \text{ C} = 273.15 \text{ K}$

Druck: $1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm Hg } (0^\circ \text{ C}) = 133.322 \text{ N/m}^2$
 $1 \text{ N/m}^2 = 10^{-2} \text{ mbar}$

Entropie S: $\text{e.u.} = \text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

c) Sonstige benutzte Faktoren und Größen:

$$\Theta = (\ln 10) \times 10^{-3} \times RT \text{ cal}^{-1} \text{ mol}$$

8. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) R.B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chemie 81 (1969) 797; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8 (1969) 781; "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 2) Nguyen Trong Anh, "Die Woodward-Hoffmann Regeln und ihre Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 3a) P.J. Robinson, K.A. Holbrook, "Unimolekular Reactions", Kap. 7, S. 184, Wiley 1972;
- b) H.M. Frey, R. Walsh, Chem. Rev. 69 (1969) 103;
- c) H.E. O'Neal, S.W. Benson, J. Phys. Chem. 72 (1968) 1866.
- 4) D.W. Setzer, B.S. Rabinovitch, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 564.
- 5) C.A. Wellington, J. Phys. Chem. 66 (1962) 1671.
- 6) M.C. Flowers, H.M. Frey, J. Chem. Soc. 1961 3547.
- 7) C.T. Genaux, F. Kern, W.D. Walters, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 6196.
- 8) R.J. Ellis, H.M. Frey, Trans Faraday Soc. 59 (1973) 2076.
- 9) L.G. Daignault, W.D. Walters, J. Am. Soc. Chem. 80 (1958) 541.
- 10a) M. Swarc, J. Chem. Phys. 16 (1948) 128;
- b) S.W. Benson, J. Chem. Educ. 42 (1965) 510;
- c) A.S. Rodgers, M.C.R. Wu, L. Kuitu, J. Phys. Chem. 76 (1972) 918;
- d) K.W. Egger, A.T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56 (1973) 1537;
- e) R. Wehrli, D. Bellus, H.J. Hansen, H. Schmidt, Chimica 30 (1976) 416;
- f) H.G. Korth, H. Trill, R. Sustmann, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4483.
- 11a) J.N. Butler, G.J. Small, Can. J. Chem. 41 (1963) 2492;
- b) D. Seebach, Chem. Ber. 97 (1964) 2953;
- c) M. Zupan, W.D. Walters, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 173;
- d) D.C. Owsley, J.J. Bloomfield, J. Org. Chem. 36 (1971) 3768.

- 12a) H. Upadek, Dissertation, Bochum 1977;
b) D. Hasselmann, H. Upadek, Chemiedozententagung, Darmstadt 1979, A 30;
c) D. Hasselmann, H. Upadek, Thermal Stereomutation of 5-substituted 2-Methylenbicyclo[2.1.1] hexanes - α -Radical Stabilization Energies and Relative Size of Substituents, präsentiert auf der Euechem Conference on Organic Free Radicals, England, September 1979.
- 13a) W.D. King, R.D. Goddard, J. Phys. Chem. 80 (1976) 546;
b) W.D. King, R.D. Goddard, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 4504;
c) W.D. King, R.D. Goddard, Int. J. Chem. Kin. 7 (1975) 837;
d) B.K. Bandlish, A.W. Garner, M.C. Hodges, J.W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 5856.
- 14) A.T. Cocks, K.W. Egger, J. Chem. Soc. Perkin II 1973 197 und 199.
- 15) L.G. Daignault, W.D. Walters, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 541.
- 16) B.C. Roquette, W.D. Walters, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 4049.
- 17) K.D. King, D.M. Golden, S.W. Benson, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 5541.
- 18) F. Zabel, S.W. Benson, D.M. Golden, Int. J. Chem. Kin. 10 (1978) 295.
- 19) R.K. Solly, D.M. Golden, S.W. Benson, Int. J. Chem. Kin. 2 (1970) 381.
- 20a) R.C. Zawalski, M. Lisiak, P. Kovacic, A. Luedtke, J.W. Timberlake, Tetrahedron Lett. 21 (1980) 425;
b) J.C. Martin, J.W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 978.
- 21) H. Zeldes, R. Livingston, J. Chem. Phys. 45 (1966) 1946;
D.M. Camaiani, H.F. Walter, D.W. Pratt, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 7978.
- 22a) G. Rottlaender, Diplomarbeit, Bochum 1980;
b) D. Hasselmann, G. Rottlaender, unveröffentlicht.
- 23) W. Kirmse, P. Sandkühler, Liebigs Ann. Chem. 1981 1394.

- 24) J.M. Simpon, H.G. Richey Jr., Tetrahedron Lett. 1973 2545.
- 25) F. Scheidt, W. Kirmse, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972 716.
- 26a) B.P. Kampmann, Dissertation, Bochum 1979;
b) W. Kirmse, B.P. Kampmann, unveröffentlicht.
- 27) W. Kirmse, M. Zeppenfeld, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977 124.
- 28) W. Kirmse, H.-R. Murawski, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977 122, 1978 392.
- 29) S. Masamune, S. Takada, N. Nakatsuka, R. Vukov, E.N. Cain, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 4322.
- 30) K.A.W. Parry, P.J. Robinson, Int. J. Chem. Kinet. 5 (1973) 27.
- 31) R.H. Shapiro, J. Turk, J. Org. Mass. Spectrom. 1969 2 und 1067.
- 32a) M. Stepputtis, Diplomarbeit, Bochum 1983;
b) D. Hasselmann, M. Stepputtis, unveröffentlicht.
- 33) R.C.S. Grant, E.S. Swinbourne, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1966 620.
- 34) T. Gibson, J. Org. Chem. 46 (1981) 1073.
- 35a) J. Meinwald, Y.C. Meinwald, Adv. Alicyclic Chem. 1 (1966) 1;
b) J.V. Paukstelis, B.W. Macharia, J. Org. Chem. 38 (1971) 646;
c) F.T. Bond, C.Y. Ho, O. McConnell, J. Org. Chem. 41 (1976) 1416.
- 36) G. Kruppa, H. Suhn, Liebigs Ann. Chem. 1980 677.
- 37) J. Meinwald, R.A. Schneider, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 5218.
- 38) J. Meinwald, J.X. Crandall, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 1292.
- 39a) R.S. Liu, G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 4937;
b) J.R. Scheffer, R.A. Wostradowski, J. Org. Chem. 37 (1972) 4317.
c) F.T. Bond, H.L. Jones, L. Serbo, Tetrahedron Lett. 1965 4685;

- 39d) S. Wolff, W.C. Agosta, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 1292 und 1299;
- e) T.W. Gibson, W.F. Erman, J. Org. Chem. 37 (1972) 1148;
- f) V. Zellmer, Dissertation, Bochum 1984;
- g) R. Srinivasan, K.H. Carlough, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 4932.
- 40a) S. Karlsen, P. Frøyen, L. Skattebøl, Acta Chemica Scand. B 30 (1976) 664;
- b) L. Skattebøl, J. Org. Chem. 31 (1966) 2789;
- c) H.M. Frey, D.H. Lister, J. Chem. Soc. A 1967 1337;
- d) D.N. Robertson, J. Org. Chem. 25 (1960) 931.
- 41) E. Bertele, P. Schudel, Helv. Chim. Acta 50 (1967) 2445.
- 42) E.J. Bailey, E. Fujiwara, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 165.
- 43) P.A. Grieco, C.S. Pogonowski, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 3071.
- 44) R.D. Clark, L.G. Kosar, C.H. Heathcock, Synthesis 1975 635.
- 45) K. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Japan 41 (1968) 1252, 40 (1967) 2967, 39 (1966) 2703.
- 46) S. Dershowitz, J. Org. Chem. 22 (1957) 41.
- 47) J. March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure", McGraw-Hill, Inc., 1977 S. 864 ff.
- 48) H. Normant, G. Sturtz, Compt. Rend. C, 256 (1963) 1800.
- 49) G. Fodor, I. Tömösközi, Tetrahedron Lett. 16 (1961) 579.
- 50a) M. Stepputtis, Vertiefungsarbeit, Bochum 1982;
- b) D. Hasselmann, M. Stepputtis, unveröffentlicht.
- 51) Der Artikel von Meskens gibt einen Überblick über die Darstellung von Acetalen sowie einige Hinweise auf die Alkoholabspaltung aus Acetalen: A.J. Meskens, Synthesis 1981 501.
- 52) A.L. Gemal, J.L. Lucke, J. Org. Chem. 44 (1979) 4187.
- 53a) R.O. Hutchins, M.G. Hutchins, C.H. Milewski, J. Org. Chem. 37 (1972) 4190;

- 53b) W. Reene, R.M. Doherty, J. Org. Chem. 40 (1975) 1662;
c) T.W. Hartforth, Synthesis 1976 108;
d) J.P.H. Verheyden, J.G. Moffatt, J. Org. Chem 35 (1970) 2319.
- 54) T.J. Cousineau, S.L. Cook, J.A. Secrist III, Synt. Commun. 9 (1979) 157.
- 55) Die Kopplung zwischen cis-ständigen olefinischen Protonen ist kleiner als die der trans-ständigen Protonen: D.H. Williams, I. Fleming, "Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975, S. 107 ff.
- 56) M.W. Schmidt, E.K.C. Le, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 3579.
- 57a) S.L. Murov, "Handbook of Photochemistry", New York 1973, Marcel Dekker Inc.;
- b) R.E. Kellog, W.T. Simpson, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 4230;
c) J.G. Calvert, J.N. Pitts, "Photochemistry", John Wiley&Sons Inc. 1967, S. 298.
- 58a) S. Wolff, W.C. Agosta, J. Org. Chem. 45 (1980) 1332;
b) J. Meinwald, A. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 81 (1961) 2769;
c) K.B. Wiberg, B. Lowry, B. Nist, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 1594;
d) T. Gibson, W.F. Erman, J. Org. Chem. 31 (1966) 3028, 37 (1972) 1148.
- 59) W.v.E. Doering, K. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 5512.
- 60) J. Stentsrøm, L. Skattebøl, Acta Chemica Scand. B 34 (1980) 131.
- 61a) R.L. Danheiser, C. Martinez-Davila, J.M. Morin Jr., J. Org. Chem. 45 (1980) 1340;
b) R.L. Danheiser, C. Martinez-Davila, H. Sard, Tetrahedron 37 (1981) 3943;
c) R.L. Danheiser, C. Martinez-Davila, R.J. Anchus, J.T. Kadonaga, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 2443.

- 62) Eine zusammenfassende Darstellung neueren Datums findet sich in : J.J. Gajewski, "Hydrocarbon thermal isomerizations", Academic Press Inc. 1981, S. 81 und 177 ff.
- 63) R.J. Ellis, H.M. Frey, Trans Faraday Soc. 59 (1963) 2076.
- 64) C.L. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 3002.
- 65) W.v.E. Doering, L. Birladeanu, Tetrahedron 29 (1973) 499.
- 66) M.E. Hendrik, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 3935.
- 67) H.R. Gerberich, W.D. Walters, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 6337.
- 68) S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics" 2nd Edition, John Wiley, 126.
- 69) H.M. Frey, R. Pottinger, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (1978) 1827.
- 70) H. Förster, F. Vögtle, Angew. Chem. 89 (1977) 443; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 429.
- 71a) N.L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 8127;
b) Es wurde ein von W.R. Roth reparametrisiertes Kraftfeld für Cyclobutane auf der Grundlage von Hydrierexperimenten verwandt.
- 72) R. Srinivasan, A.A. Levi, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3363.
- 73a) P.v.R. Schleyer, J.E. Williams, K.R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 2377;
b) J. F. Liebmann, A. Greenberg, Chem. Rev. 1976 311;
c) P. George, M. Trachtman, C.W. Bock, A.M. Brett, Tetrahedron 32 (1976) 317.
- 74) H.E. O'Neal, S.W. Benson, Int. J. Chem. Kin. 2 (1970) 423.
- 75a) N.L. Allinger, M.T. Tribble, D.H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 1637;
b) N.L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. 13 (1976) 1.
- 76a) P.v.R. Schleyer, E.M. Engler, J.D. Andose, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 8005;
b) W.F. Maier, P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 1891.
- 77) K.B. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 5679.
- 78) J.L. Franklin, Ind. Eng. Chem. 10 (1949) 1070.

- 79) G. Favini, C. Rubino, R. Todeschini, J. Mol. Struct. 53 (1979) 267.
- 80) D.F. McMillen, D.M. Golden, Ann. Rev. Phys. Chem. 33 (1982) 493.
- 81a) S. Furuyama, D.M. Golden, S.W. Benson, Int. J. Chem. Kin. 2 (1970) 93;
- b) W.v.E. Doering, G.H. Beasley, Tetrahedron 29 (1973) 2231;
- c) W.R. Roth, G. Ruf, P.W. Ford, Chem. Ber. 107 (1974) 48.
- 82) R.A. Schmidt, Dissertation, Bochum 1983.
- 83) W.v.E. Doering, G. Horowitz, K. Sachdev, Tetrahedron 33 (1977) 273.
- 84) E.N. Cain, R.K. Solly, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 4791.
- 85a) Energiedifferenzen, die aus Hybridisierungsunterschieden der σ -Bindungen im Übergangszustand und Grundzustand resultieren und die durch Dewar-Schmeising-Terme charakterisiert werden können, sind im Sinne der gegebenen Definition nicht separierbar; vgl. Lit. 83);
- b) M.J.S. Dewar, H.N. Schmeising, Tetrahedron 11 (1960) 96.
- 86) H.O. Pritchard, R.G. Softan, A.F. Trottmann-Dickenson, Proc. Roy. Soc. A 218 (1953) 416.
- 87) C.T. Genaux, F. Kern, W.D. Walters, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 6196.
- 88) J.N. Butler, R.B. Ogawa, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3346.
- 89) R.W. Vreeland, D.F. Swinehart, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3349.
- 90) P.C. Beadle, D. Golden, K.D. King, S.W. Benson, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 2973.
- 91) M.N. Das, W.D. Walters, Zeit. Phys. Chem. (Frankfurt) 15 (1958) 22.
- 92) R.E. Wellmann, W.D. Walters, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 1542; J. Aspden, N.A. Khawaja, J. Reardon, D.J. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 7580.

- 93) S.M. Kellner, W.D. Walters, J. Phys. Chem. 65 (1961) 466.
- 94) A.S. Rodgers, M.C.R. Wu, L. Kuitu, J. Phys. Chem. 76 (1972) 918.
- 95) A.T. Cocks, K.W. Egger, Helv. Chim. Acta 56 (1973) 1537.
- 96) K.D. King, R.D. Goddard, J. Phys. Chem. 80 (1976) 546.
- 97a) R.K. Solly, E.N. Cain, Aust. J. Chem. 28 (1975) 2079;
b) R.K. Solly, E.N. Cain, Int. J. Chem. Kin. 8 (1976) 563.
- 98a) G.R. Branton, H.M. Frey, R.F. Skinner, Trans Faraday Soc. 62 (1966) 1546;
b) R. Crigee, D. Seebach, R.E. Winter, B. Böretzen, H.A. Brune Chem. Ber. 98 (1965) 2339.
- 99) G. Brunton, H.C. McBay, K.U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4447.
- 100a) D.M. Camaianu, H.F. Walter, D.W. Pratt, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 978;
b) G. Golde, K. Mobius, W. Kaminski, Z. Naturforsch. Teil A 24 (1969) 1214;
c) W. Lung-Min, H. Fischer, Helv. Chim. Acta 60 (1983) 138.
- 101⁵) D.C. Nonhebel, J.C. Walton, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984 731.
- 102) D.F. McMillen, D.M. Golden, Ann. Rev. Phys. Chem. 33 (1982) 493.
- 103) J. Grzechowiak, J.A. Kerr, A.F. Trotmann-Dickenson, Chem. Commun. 1965 109; J. Chem. Soc. 1965 5080.
- 104) R.K. Lustgarten, G.G. Richey Jr., J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 6393.
- 105) B.K. Bandlish, A.W. Garner, M.C. Hodges, J.W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 5856.
- 106) H. Birkhofer, H.D. Beckhaus, C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1983 185.
- 107) E.W. Schlag, B.S. Rabinovitch, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 5996.
- 108) W. Kirmse, R. Kühr, H.R. Murawski, F. Scheidt, V. Ulbrich Chem. Ber. 113 (1980) 1272.

- 109a) R. Srinivasan, Int. J. Chem. Kin. 1 (1969) 133;
b) C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz, S.G. Cohen, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 679;
c) M.J. Goldstein, M.S. Benzon, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 5119.
- 110) W.v.E. Doering, J.C. Gilbert, Tetrahedron, Supplement 7 (1966) 397.
- 111) M.C. Flowers, A.R. Gibbous, J. Chem. Soc. 1971 362.
- 112) H.R. Gerberich, W.D. Walters, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 3935 und 4884.
- 113) M.G. Ramsperger, J. Am. Chem. Soc. 50 (1928) 714.
- 114) G. Geiseler, J. Hoffmann, Z. Phys. Chem. 57 (1968) 318.
- 115) M.J. Perona, P.C. Beadle, D.M. Golden, Int. J. Chem. Kin. 5 (1973) 495.
- 116) H.M. Frey, G.R. Hopkins, J. Chem. Soc. B 1970 1410.
- 117) H. Dollinger, W. Henning, W. Kirmse, Chem. Ber. 115 (1982) 2309.
- 118) J.L. Jensen, Prog. Phys. Org. Chem. 12 (1976) 189.
- 119) Die Titration der BuLi-Lsg. erfolgte nach: M.F. Lipton, C.M. Sorenson, A.C. Sadler, R.H. Shapiro, J. Organometal. Chem. 186 (1950) 155.
- 120) O. Isler, H. Guttman, M. Mantavan, R. Ruegg, G. Ryser, P. Zeller, Helv. Chim. Acta 40 (1957) 1242.
- 121) U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71 (1959) 260.

LEBENS LAUF

Name: Georg Josef Rottlaender

Geburtstag: 4. Dezember 1955

Geburtsort: Münster/NRW

Eltern: Helmut und Maria Rottlaender

Schul Ausbildung: April 1962 - April 1966
Schillerschule, Gelsenkirchen
April 1966 - Juni 1974
Schalker Gymnasium, Gelsenkirchen
Abitur: 6. Juni 1974

Grundwehrdienst: Juli 1974 - September 1975

Studium: Oktober 1975
Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-
Universität Bochum
Vordiplom: 10. Oktober 1977
Hauptdiplom: 1. Dezember 1980

Promotion: Beginn im Januar 1981 am Lehrstuhl für
Organische Chemie II der Ruhr-Universi-
tät Bochum

